



# Compréhension des mécanismes d'incompatibilité chimique du nitrate d'ammonium par modélisation moléculaire

Stefania Cagnina

## ► To cite this version:

Stefania Cagnina. Compréhension des mécanismes d'incompatibilité chimique du nitrate d'ammonium par modélisation moléculaire. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066629 . tel-01149100

**HAL Id: tel-01149100**

**<https://theses.hal.science/tel-01149100>**

Submitted on 6 May 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Présentée le 27 octobre 2014 par

**Stefania Cagnina**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

École Doctorale 388 - Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris-Centre  
*Spécialité Chimie Théorique*

## **Compréhension des mécanismes d'incompatibilité chimique du nitrate d'ammonium par modélisation moléculaire**

devant le jury composé de :

<b>M. Laurent Joubert</b>	Rapporteur
<b>M. Orlando Crescenzi</b>	Rapporteur
<b>M. Richard Turcotte</b>	Examineur
<b>Mme Hélène Gerard</b>	Examineur
<b>Mme Patricia Rotureau</b>	Encadrante INERIS
<b>M. Guillaume Fayet</b>	Examineur
<b>M. Carlo Adamo</b>	Directeur de thèse

---

Chimie théorique et modélisation - Institut de Recherche de Chimie de Paris (IRCP)  
Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS)





Ai miei genitori,  
il mio punto di riferimento, il mio esempio.





## Remerciements

Je remercie tout d'abord mon directeur de thèse, M. Carlo Adamo pour m'avoir donné l'opportunité de faire ce travail dans son équipe, unie et conviviale, ainsi que pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je remercie également Patricia Rotureau pour son encadrement et ses remarques avisées et Guillaume Fayet pour ses conseils et les discussions variées sur les trajets Paris-Creil.

J'adresse aussi mes remerciements à Mme Annia Galano pour m'avoir accueillie dans son équipe de l'Universidad Autónoma Metropolitana de Mexico et à Singh Shanti et Richard Turcotte du Canadian Explosives Research Laboratory (CERL) pour les échanges fructueux.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance aux MM. Laurent Joubert et Orlando Crescenzi pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit, ainsi qu'à Mme Hélène Gerard et M. Richard Turcotte pour faire partie de mon jury de thèse.

Merci également à Ilaria, pour ses conseils précieux, sa disponibilité et sa gentillesse ainsi qu'à Anita pour ses dessins, ses bracelets et sa bonne humeur contagieuse.

Je tiens à remercier aussi toutes les personnes passées par le laboratoire au cours de ces trois ans, pour les bons moments partagés : Fred, Aurélie, Giuseppe, Valeria, Jasmina, Gregorio, Li, Davide, Alexandra, Valentino, Antonio, Alessandra, Vincenzo, Liam, Marika, Alistar, Éric que je remercie également pour m'avoir raconté les prouesses de son *chatal*, et Romain à qui je suis reconnaissante pour avoir été mon dictionnaire vivant pendant la préparation de ce manuscrit. Des remerciements spéciaux vont aux personnes avec lesquelles une amitié est née au cours de ces trois ans : je remercie Diane pour le bavardage et la compagnie dans le bureau, ainsi que pour les séances zumba, Stefania et Chiara pour leur soutien et les confidences lors des soirées "Jones" accompagnées des meilleurs desserts de Paris, et Vinca pour avoir rendu agréables les aller-retour Paris-Creil et musicales les journées Ineris, pour son aide informatique, mais surtout pour m'avoir toujours écoutée et comprise.

Mes remerciements vont aussi à Andrés et Federico pour l'ambiance, les rires et la chaleur qui ont rendu le 18 Rue Rubens un lieu spécial.

Le plus grand merci va à mes parents et mon frère, pour avoir été toujours très proches, malgré la distance, pour avoir toujours cru en moi, même quand moi j'oubliais de le faire et pour leur incommensurable amour et à Cyril, la découverte la plus importante de toute ma thèse, pour sa patience et son sourire doux et encourageant.

Enfin, toute ma gratitude va à l'armée de bénévoles qui a corrigé mon français *dégingandé* lors de la rédaction de ce présent manuscrit.



# Sommaire

## Introduction générale

### Chapitre 1 : Contexte et objectifs ..... 1

#### 1. Le risque industriel ..... 1

1.1. Histoire du risque ..... 1

1.2. Les enjeux du risque industriel aujourd'hui ..... 3

#### 2. La problématique des incompatibilités chimiques ..... 4

2.1. Définition ..... 4

2.2. Généralités sur les incompatibilités chimiques ..... 5

2.3. Les accidents liés aux incompatibilités chimiques ..... 6

2.4. Les incompatibilités chimiques dans REACH et CLP ..... 10

2.5. Les outils dédiés aux incompatibilités chimiques ..... 12

#### 3. Le nitrate d'ammonium ..... 24

3.1. Les caractéristiques et les utilisations du nitrate d'ammonium ..... 24

3.2. La réactivité du nitrate d'ammonium ..... 26

3.3. Les incompatibilités du nitrate d'ammonium ..... 27

3.4. Accidentologie du nitrate d'ammonium ..... 35

3.5. Objectifs de la thèse ..... 37

### Chapitre 2 : Rappels théoriques ..... 39

#### 1. Le problème électronique ..... 39

#### 2. L'équation de Schrödinger ..... 40

2.1. L'approximation orbitale et fonctions de base ..... 42

2.2. Le produit de Hartree et le déterminant de Slater ..... 44

#### 3. La méthode Hartree-Fock ..... 45

3.1. Les équations d'Hartree-Fock ..... 46

3.2. Types de calcul Hartree-Fock ..... 48

3.3. Les limites de la méthode Hartree-Fock ..... 49

#### 4. La méthode des perturbations Møller Plesset ..... 49

#### 5. La méthode des clusters couplés ..... 51

5.1. Types de méthodes des clusters couplés ..... 53

<b>6. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....</b>	<b>53</b>
6.1. Théorèmes d'Hohenberg et Kohn	55
6.2. Le formalisme de Kohn et Sham	56
6.3. Les différents types de fonctionnelles d'échange et corrélation	57
<b>7. La méthode bases complètes (CBS) .....</b>	<b>60</b>
<b>8. Effet du solvant .....</b>	<b>61</b>
<b>9. Théorie de l'état de transition conventionnel (CTST).....</b>	<b>62</b>
9.1. Utilisation de la mécanique statistique	63
9.2. Formulation thermodynamique de la CTST	64
9.3. Limitations de la CTST	65
<b>10. Extensions de la théorie de l'état de transition .....</b>	<b>69</b>
10.1. La théorie de l'état de transition variationnel (VTST)	69
<b>11. Détails méthodologiques .....</b>	<b>69</b>
<b>Chapitre 3 : Décomposition du nitrate d'ammonium et benchmark des fonctionnelles .....</b>	<b>71</b>
1. Décomposition du nitrate d'ammonium : l'état de l'art.....	71
2. Modélisation du nitrate d'ammonium .....	75
3. Mécanisme de décomposition du nitrate d'ammonium .....	77
4. Benchmark DFT .....	83
4.1. Bases utilisées	84
4.2. Les fonctionnelles	86
5. Conclusions .....	101
<b>Chapitre 4 : L'incompatibilité chimique nitrate d'ammonium-dichloroisocyanurate de sodium .....</b>	<b>103</b>
1. L'accident de l'usine AZF de Toulouse .....	103
2. Les études expérimentales.....	105
3. Étude de la décomposition du dichloroisocyanurate de sodium pur .....	108
3.1. Propriétés physico-chimiques	108
3.2. Modélisation des mécanismes de décomposition du DCCNa	110

<b>4. Mécanismes de réaction entre le nitrate d'ammonium et le sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique .....</b>	<b>113</b>
4.1. État de l'art .....	113
4.2. Étude du mécanisme de réaction par calculs DFT .....	114
4.3. Les mécanismes réactionnels écartés .....	124
4.4. Synthèse .....	127
<b>5. Effet de l'ajout de molécule(s) d'eau sur la réaction d'incompatibilité .....</b>	<b>128</b>
5.1. Modèle discret de prise en compte de l'effet de l'eau .....	128
5.2. D'autres méthodes de prise en compte de l'effet de l'eau pour la réaction entre le nitrate d'ammonium et le DCCNa .....	131
<b>6. Constantes de vitesses cinétiques.....</b>	<b>132</b>
6.1. Effet de la température sur les constantes de vitesse .....	134
<b>7. Conclusions .....</b>	<b>136</b>
<b>Chapitre 5 : D'autres incompatibilités du nitrate d'ammonium.....</b>	<b>139</b>
<b>1. Le cas des sels nitrés de sodium .....</b>	<b>139</b>
1.1. Le nitrite de sodium .....	140
1.2. Le nitrate de sodium .....	147
<b>2. Le cas des produits chlorés .....</b>	<b>154</b>
2.1. Les molécules chlorées sélectionnés .....	156
2.2. Réactivité des molécules chlorées vis-à-vis de l'ammoniac et de l'acide nitrique .....	156
<b>3. Conclusions .....</b>	<b>161</b>
<b>Conclusions et perspectives.....</b>	<b>163</b>



# Introduction générale

---

La maîtrise du risque chimique dans l'environnement industriel nécessite une identification rapide et précise des problèmes d'incompatibilité pouvant exister lors du mélange ou contact de deux substances chimiques. Cette identification s'effectue, jusqu'à présent, par des essais de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) en laboratoire et les résultats figurent, par exemple, dans les FDS (*Fiches de Données de Sécurité*) de chaque produit et dans des tables d'incompatibilité. Un grand nombre de tables d'incompatibilité existent dans la littérature mais les informations contenues sont limitées et ne permettent pas d'identifier et comprendre la relation cause-effet de l'incompatibilité entre deux substances. Dans ce contexte, la prédiction *a priori* de la réactivité entre deux molécules (ou plus) par modélisation moléculaire peut devenir un outil précieux, complémentaire aux essais expérimentaux.

Les travaux présentés dans cette thèse, effectué dans le cadre d'une collaboration entre l'INERIS et Chimie ParisTech, portent sur la compréhension des mécanismes d'incompatibilités chimiques impliquant le nitrate d'ammonium (NA) à l'aide de la modélisation moléculaire. Ce composé est, en effet, un produit très utilisé dans l'industrie chimique, connu comme étant incompatible avec un grand nombre de substances chimiques (ammoniac, chlorures, métaux, acides, combustibles, sulfates) et impliqué dans de nombreux accidents majeurs.

Une étude théorique approfondie basée sur des calculs DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) visant à identifier les chemins réactionnels, les produits formés ainsi que la chaleur dégagée par les réactions a été menée sur le nitrate d'ammonium pur et sur son mélange avec le dichloroisocyanurate de sodium (DCCNa), mis en avant dans l'analyse de l'accident de l'usine AZF survenu à Toulouse en 2001.

Ces méthodes théoriques ont ensuite été appliquées à d'autres systèmes d'incompatibilités chimiques avec le nitrate d'ammonium ( $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  et substances chlorées) afin de tester leur pertinence et potentiel en tant qu'outil prédictif du phénomène d'incompatibilité.

Une comparaison avec des résultats expérimentaux a été rendue possible, tout au long du travail, grâce à une collaboration mise en place avec le CERL (Canadian Explosives Research Laboratory) et une étude cinétique préliminaire a été réalisée grâce à un séjour dans l'équipe du Professeur Annia Galano de l'Universidad Autónoma Metropolitana du Mexique.



Dans le **premier chapitre** de ce manuscrit, le contexte de l'étude sera explicité. Après une brève introduction sur la notion de risque en général, le risque lié aux incompatibilités chimiques dans le domaine industriel sera introduit afin de présenter la problématique de ces travaux de thèse. Cette partie se focalisera dans un premier temps sur la définition, la réglementation, les outils existants pour la maîtrise du risque ainsi que sur l'accidentologie concernant les incompatibilités chimiques. Puis, les caractéristiques du nitrate d'ammonium, substance choisie comme cas d'étude pour son large usage industriel et pour ses propriétés de fort oxydant et de faible explosif qui peuvent être affectées lors d'un contact avec des contaminants seront décrites ainsi que les objectifs de cette thèse.

Le **deuxième chapitre** introduira les bases théoriques des méthodes utilisées dans le cadre de cette thèse. Il contiendra un bref rappel de chimie quantique, une présentation générale des différentes méthodes *ab initio* utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger et une description plus détaillée de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) qui est la méthode qui sera utilisée dans ces travaux. Pour finir, il abordera le problème cinétique selon la théorie de l'état de transition conventionnelle et variationnelle jusqu'au calcul des constantes de vitesse et à l'analyse des étapes cinétiquement déterminantes.

Le **troisième chapitre** décrira la décomposition du nitrate d'ammonium ainsi que deux études de benchmark conduites afin d'évaluer le protocole calculatoire (fonctionnelle DFT et jeu de fonctions de base) le plus adapté à la description des réactions traitées. Le premier aura pour objectif l'évaluation des performances relatives à l'estimation des barrières énergétiques et sera réalisé sur le chemin de décomposition du nitrate d'ammonium et le deuxième visera à évaluer les performances relatives à l'estimation des constantes cinétiques et sera réalisé sur un jeu de dix réactions, choisies pour leur similitude avec les réactions rencontrées au cours de ce travail de thèse.

Dans le **quatrième chapitre**, l'étude théorique approfondie de l'incompatibilité entre le nitrate d'ammonium et le dichloroisocyanurate de sodium, l'une des voies envisagée dans l'analyse de l'accident de l'usine AZF (Toulouse, 2001) sera présentée. Après l'analyse du mécanisme de décomposition du dichloroisocyanurate de sodium pur, l'attention sera portée sur l'identification d'un mécanisme de réaction pouvant expliquer l'incompatibilité mise en évidence expérimentalement entre les deux substances. Pour compléter l'étude, l'effet de l'eau dans la réaction préalablement identifiée sera discuté.

Dans le **cinquième chapitre**, les outils de la modélisation moléculaire seront appliqués à l'analyse des incompatibilités du nitrate d'ammonium avec d'autres systèmes chimiques afin de valider leurs performances. Tout d'abord, la réactivité (peu connue) des mélanges nitrate d'ammonium - sels nitrés (nitrite de sodium et nitrate de sodium) sera étudiée. Ensuite, afin de vérifier si un caractère prédictif peut être attribué aux études d'incompatibilité chimique par

modélisation moléculaire, l'incompatibilité entre le nitrate d'ammonium et un plus large éventail de molécules chlorées sera analysée.

Enfin, des conclusions et perspectives achèveront ce travail de thèse proposant une analyse globale et critique, *a posteriori*, de l'étude réalisée ainsi que des éléments de réflexion et des suggestions de pistes à suivre afin d'approfondir la thématique ici abordé.



# Chapitre 1 : Contexte et objectifs

---

Dans ce chapitre, une présentation générale sur la notion de risque introduira la thématique du risque lié aux incompatibilités chimiques dans le domaine industriel. Une analyse concernant la définition, la réglementation et les outils existants pour la maîtrise du risque, ainsi que sur l'accidentologie concernant les incompatibilités chimiques, permettra d'ancrer ces travaux de thèse dans leur contexte et sera parachevée par une description des caractéristiques du nitrate d'ammonium, substance choisie comme cas d'étude pour son large usage industriel et son caractère sensible en contact avec des contaminants. Enfin, les objectifs auxquelles cette thèse se propose de répondre seront détaillés.

## 1. Le risque industriel

De très nombreuses définitions du risque sont disponibles dans la littérature technique. Le mot risque a plusieurs sens, selon Le Nouveau Petit Robert de la langue française<sup>1</sup> il s'agit de :

(1) *danger éventuel, plus ou moins prévisible*, (2) *éventualité d'un événement ne dépendant pas exclusivement de la volonté des parties et pouvant causer la perte d'un objet ou tout autre dommage* et enfin (3) *fait de s'exposer à un danger dans l'espoir d'obtenir un avantage*. Les deux premières définitions ont une connotation négative, de danger, péril, sinistre alors que la troisième montre que la prise de risque peut avoir des conséquences bénéfiques, malgré la présence d'un danger. Le danger (*hazard* en anglais) désigne ce qui menace ou compromet la sûreté, une situation matérielle comportant un potentiel d'atteinte à l'intégrité physique des personnes, des dommages pour les biens ou l'environnement.<sup>2</sup> Le mot en anglais viendrait du château de Hazart, sis en Palestine, où pendant un siège, on inventa un jeu à trois dés appelé jeu de Hasart, de l'arabe *az-zahr* (jeu de dés).<sup>3</sup>

### 1.1. Histoire du risque

Le risque a connu une longue histoire, digne d'un "Il était une fois" que A. Lannoy résume dans son ouvrage sur la Maîtrise des risques et sûreté de fonctionnement.<sup>3</sup> Pendant la période allant des temps préhistoriques au milieu du XIV<sup>e</sup> siècle, le risque est considéré comme une punition divine, avec un certain fatalisme. Bien que les Romains soient arrivés à mettre en évidence le risque et le danger et qu'ils aient souvent pris des mesures pour les éviter, il faut attendre la Renaissance italienne et le XVII<sup>e</sup> siècle pour s'apercevoir que le risque n'est pas de la seule

responsabilité des dieux et pour voir se développer les concepts probabilistes. Après B. Pascal, inventeur de la probabilité, J. Graunt, D. Bernoulli et T. Bayes posent les fondements mathématiques de l'analyse de risque et de la sûreté de fonctionnement : les bases de l'approche scientifique du risque sont, pour la première fois, établies. Avec la révolution industrielle, le risque est brusquement ignoré. La disponibilité du charbon, l'invention de la machine à vapeur et la soif conséquente pour le progrès et l'innovation font accepter sans hésitation des conséquences qui sont extrêmement importantes en termes de risque et de sûreté de fonctionnement. Il s'agit d'une période durant laquelle il y a une absence totale de préoccupations vis-à-vis de l'environnement, un manque d'évaluation des impacts des innovations, des conditions de travail favorables au développement des accidents du travail et une quasi-absence de réglementation et de protection des travailleurs. Les accidents du travail sont à l'ordre du jour et l'expression *se tuer au travail* acquiert tout son sens, propre et figuré jusqu'à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, où la crainte du progrès et de risques conséquents fait son apparition. Les choses changent, en fait, vers la fin du XIX<sup>e</sup> siècle avec l'émergence du fait social, la préoccupation de la sécurité des travailleurs et la mise en place de réglementations pour éviter les accidents les plus meurtriers. En France, la loi du 9 avril 1898 établit la notion de risque professionnel, mais il faudra attendre la loi du 30 octobre 1946 pour que l'accident de travail soit enfin défini. Avec la seconde guerre mondiale et la guerre froide, le développement de nouvelles méthodes d'analyse de risque et de sûreté de fonctionnement est élargi et des outils probabilistes deviennent disponibles portant les noms, entre autres, de J. C. F. Gauss et A. A. Markov. Avec le contournement de la ligne Maginot conçue dans les années 1920, réalisée dans les années 1930 et jamais mise à jour en fonction des nouveaux besoins, on s'aperçoit qu'il ne suffit pas d'analyser les risques mais qu'il faut sans cesse s'adapter au milieu, actualiser le risque, détecter les nouveaux risques et prendre les mesures de protection adéquates. Il faut des armes et des protections fiables et les idées fiabilistes apparaissent avec Peirce, Weibull et Lusser. Ces nouvelles méthodes, qui démontrent leur efficacité dans le domaine militaire, sont alors adoptées dans les secteurs industriels d'autant qu'on assiste au développement de l'économie et des industries de procédés (chimie, gaz, nucléaire, pétrole) considérées comme très dangereuses. L'expression *risque technologique majeur* apparaît en 1974 à la suite d'un accident qui a eu lieu dans une industrie chimique productrice du caprolactame de Flixborough (Royaume-Uni). À partir de ce moment, les accidents potentiels sont classés, hiérarchisés, analysés dans le détail, tant en gravité qu'en fréquence et on commence à parler de contrôle qualité et de méthode AMDE, *Analyse des Modes de Défaillance et de leur Effets*. Les arbres de défaillance, l'utilisation de l'opinion d'expert, les analyses de retour d'expérience et les estimations des erreurs humaines deviennent incontournables et les premières normes internationales IEC, *International Electrotechnical Committee* en sûreté de fonctionnement sont

publiées. À la fin des années 1990, un nouveau métier apparaît : le gestionnaire de risques, chargé de s'occuper de l'ensemble des dangers susceptibles de menacer l'entreprise. À partir de ce moment, la gestion des risques devient une part importante de la gestion des entreprises.

### **1.2. Les enjeux du risque industriel aujourd'hui**

Indéniablement, la maîtrise des risques a progressé au fur et à mesure des années mais elle n'est cependant pas encore mature. Le profil du risque prend des formes différentes en fonction du moment, des circonstances et de la technologie en jeu et arriver à le prédire et le minimiser *a priori* est le nouveau défi pour les professionnels du risque.

Le risque chimique représente l'ensemble des situations dangereuses ayant pour origine des produits chimiques et il est la cause principale des accidents industriels majeurs qui se produisent dans les usines de fabrication, de stockage et de transport des produits dangereux.

Dès les années 1980, plusieurs directives européennes ont été publiées par les instances de l'Union Européenne traitant des différents aspects de la prévention des risques chimiques dont les deux dernières sont le Règlement (CE) N° 1907/2006 du 18 Décembre 2006 (ou Règlement REACH)<sup>4</sup> et le Règlement (CE) N°1272/2008 du 16 Décembre 2008 (ou Règlement CLP).<sup>5</sup> Ces deux règlements donnent l'essentiel des dispositions relatives à la fabrication, l'importation, la commercialisation et l'utilisation des produits chimiques dangereux.

On distingue deux grandes familles de risques chimiques<sup>6</sup> :

- le risque toxique,
- le risque d'incendie et d'explosion

auxquelles, s'ajoute le risque de réactions chimiques dangereuses susceptibles de donner naissance à des substances dangereuses, toxiques ou inflammables. À l'intérieur de cette catégorie, les risques dus aux incompatibilités chimiques peuvent être insérés.

Le risque d'intoxication concerne tout produit, pur ou en mélange, qui pénètre par une voie quelconque dans l'organisme humain et qui est susceptible de perturber voire modifier le fonctionnement normal du corps. Le risque d'incendie et d'explosion se produit quand des produits chimiques et matériaux divers, dits combustibles (ou inflammables) se combinent au dioxygène suivant des réactions exothermiques, c'est-à-dire en dégageant de grandes quantités de chaleur. Il s'agit des réactions d'oxydation ou de combustion nécessitant la présence des trois éléments réunis : un combustible, un comburant et une énergie d'activation en quantité suffisante (normalement, une énergie thermique); le triangle du feu, représenté ci-dessous, schématise cette réaction.

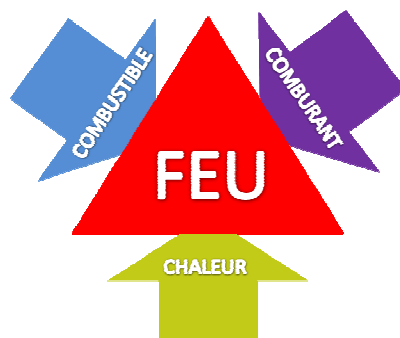


Figure 1 : Le triangle du feu

Les principaux produits formés lors des combustions sont la vapeur d'eau et le gaz carbonique. En présence de produits azotés, des oxydes d'azote sont également formés et en présence de produits soufrés, l'anhydride sulfureux est produite. Si les conséquences directes des réactions de combustion sont le feu et l'incendie, la même chose n'est pas valable pour les explosions. Les explosions, en effet, peuvent précéder ou suivre un incendie mais également se produire sans qu'il y ait de feu. Ces réactions se caractérisent par leurs vitesses très élevées et peuvent se distinguer en déflagrations et détonations. Les déflagrations sont des explosions de faible ampleur ayant un dégagement gazeux important mais une vitesse de réaction qui n'est pas suffisante pour donner naissance à une onde de choc très destructrice. Les détonations correspondent, plutôt, à des vitesses de réaction très élevées et très énergétiques qui sont accompagnées d'une onde de choc due à la brusque augmentation de la pression par suite du dégagement important de gaz. Ce sont surtout les décompositions des explosifs qui sont à la base des détonations.

Les phénomènes d'explosion sont complexes et assez difficiles à étudier. D'une façon générale, les réactions de combustion des produits inflammables, la décomposition des explosifs et les réactions entre produit incompatibles sont à l'origine de déflagration et de détonation.<sup>6</sup> Dans la suite de la thèse, c'est ce dernier cas, l'analyse des réactions entre produits incompatibles, qui sera approfondi.

## 2. La problématique des incompatibilités chimiques

### 2.1. Définition

D'après T. Yoshida,<sup>7</sup> certaines substances sont définies comme incompatibles lorsqu'elles présentent un potentiel de risque très élevé quand elles sont mélangées avec d'autres alors qu'elles, ne sont pas intrinsèquement dangereuses. Il s'agit des substances susceptibles de s'enflammer ou de produire des gaz dangereux lorsqu'elles sont mises en contact avec d'autres substances ou matériaux.

D'après Gautret de la Moricière,<sup>6</sup> l'incompatibilité chimique est une réaction chimique plus ou moins violente d'un produit mis délibérément ou accidentellement, au contact d'un autre produit pour lequel il présente une affinité particulière.

En analysant les différents cas d'incompatibilités chimiques, les deux définitions se révèlent correctes mais pas complètes et il est très difficile de trouver, dans la littérature, une définition exhaustive d'un phénomène si complexe.

Dans la pratique, la rencontre et la combinaison de deux produits incompatibles se traduit non seulement par une réaction chimique *non désirée* mais aussi *rapide, perturbant les effets* attendus de chaque produit et pouvant mener à des conséquences catastrophiques.

### 2.2. Généralités sur les incompatibilités chimiques

Le risque du aux incompatibilités entre substances chimiques n'est pas un problème simple à résoudre, parce que le potentiel de risque varie non seulement en fonction de la combinaison mais aussi en fonction des rapports des substances dans les mélanges et des conditions ambiantes. Le nombre de combinaison de produits chimiques qui peuvent donner lieu à des problèmes d'incompatibilité est très grand et en perpétuelle augmentation et il est utile, dans le cadre de la maîtrise des risques, de connaître au moins les principales combinaisons entrant dans cette catégorie.

Les incompatibilités, les plus connues, figurent dans le tableau suivant<sup>8</sup> :

Tableau 1 : Généralité sur les incompatibilités chimiques

<i>Substance A</i>	<i>Substance B</i>	<i>Réaction potentiellement observable</i>
Combustible	Comburant	Combustion
Oxydant	Réducteur	Réaction d'oxydoréduction
Acide	Base	Réaction acido-basique
Substance pyrophorique	Air	Inflammation spontanée
Substance hydrosensible	Eau	Dégagement de gaz inflammables

Bien que ces réactions couvrent une bonne partie des réactions incompatibles, ce tableau n'est pas exhaustif. Selon la quatrième édition du Guide du Risque Chimique de G. Gautret de la Moricière,<sup>6</sup> deux nouvelles catégories très générales devraient être ajoutées à la liste ci-dessus : les réactions de certains produits avec les métaux conduisant à des dérivés métalliques très instables et toutes les réactions qui ne sont pas nécessairement violentes, mais qui conduisent à la formation de gaz dangereux du fait de leur toxicité, de leur corrosivité, de leur inflammabilité ou encore de leur instabilité.



### **2.3. Les accidents liés aux incompatibilités chimiques**

Le problème des incompatibilités chimiques est très important car de nombreux accidents industriels majeurs ont pour origine une incompatibilité chimique sous-estimée, non considérée ou non maîtrisée. Les désastres de Bhopal,<sup>9</sup> celui de Toulouse<sup>10</sup> et plus récemment celui de West au Texas<sup>11</sup> qui ont fait de nombreuses victimes, sont en fait dus à de telles réactions.

Le désastre qui s'est produit dans l'usine chimique de Bhopal, en Inde, le 2 décembre 1984, est l'un des premiers accidents recensés du aux incompatibilités chimiques. Il s'agit certainement de l'accident le plus grave jamais survenu car il a causé la mort de plus de 2500 personnes et a intoxiqué près de 250000 personnes par l'émanation d'isocyanate de méthyle contenu dans un réservoir. La cause de cet accident a été attribuée à l'infiltration d'eau qui a réagit avec l'isocyanate de méthyle dans le réservoir et qui a produit l'échauffement et successivement l'explosion du réservoir. En France, l'accident qui a eu lieu dans l'usine chimique AZF de Toulouse le 21 Septembre 2001, est considéré comme la plus importante catastrophe industrielle qui soit survenue dans le pays depuis la Seconde Guerre mondiale. L'explosion de 300 tonnes de nitrate d'ammonium mis accidentellement en contact avec un produit chloré a provoqué 31 morts, 2500 blessés et de lourds dégâts matériels. Enfin, l'accident plus récent du 17 avril 2013 concernant une explosion survenue à la West Fertilizer Company située dans la ville de West, au Texas, dans un dépôt d'engrais a provoqué au moins 15 morts et plus de 160 blessés. Dans ce dernier cas, les causes de l'accident restent encore inconnues et font l'objet d'une enquête mais la piste d'une incompatibilité chimique du nitrate d'ammonium semble être la plus probable.<sup>12</sup>

#### **2.3.1. La base de données ARIA**

Les accidents impliquant des incompatibilités chimiques sont recensés en France grâce à l'inventaire des accidents technologiques et industriels ARIA, *Analyse Recherche et Information sur les Accidents*<sup>13</sup> mis en place depuis 1992 par le Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industrielles (BARPI). La base de données ARIA recense les accidents qui ont porté atteinte à la santé ou à la sécurité publiques, l'agriculture, la nature et l'environnement et qui résultent de l'activité d'usines, ateliers, dépôts, chantiers, carrières et élevages. Depuis 2010, les domaines d'accidentologie concernés ont été progressivement étendus au transport de matières dangereuses par route, fer, eau et canalisations, à la distribution et à l'utilisation du gaz, aux équipements sous pression, aux mines, stockages souterrains ainsi qu'aux barrages et aux digues. Actuellement, la base de données ARIA recense plus de 42000 accidents survenus en France ou à l'étranger. Les informations sur les accidents français répertoriés dans ARIA proviennent de différentes sources. Il s'agit notamment de services d'Etat, de la presse et de certains organismes

professionnels. En outre, un certain nombre d'organisations internationales fournissent également des informations relatives aux accidents étrangers. L'objectif est de collecter, puis restituer le maximum de données pertinentes sur les conséquences, les circonstances et les causes des accidents pour créer une *mémoire vivante* de l'accidentologie qu'il est à tout moment possible d'enrichir dès lors que de nouvelles informations sont apportées.

Le caractère général d'ARIA fait en sorte qu'une recherche sur cette base de données doit être faite en choisissant des mots-clés précis. Par exemple, les mots *incompatibilité chimique* ne font ressortir que quatre accidents. En revanche, lorsque l'on effectue une recherche en utilisant comme mot-clé le nom chimique de la substance d'intérêt (*nitrate d'ammonium, dichloroisocyanurate de sodium, nitrite de sodium, ...*), on peut alors recenser une cinquantaine d'accidents présentant un intérêt dans ce travail de thèse. On constate alors que l'incompatibilité chimique n'est pas toujours mise en évidence dans les descriptions de ces accidents. En effet, ce mot-clé apparaît uniquement lorsque l'exploitant soupçonne qu'une incompatibilité chimique en est à l'origine.

### 2.3.2. Les familles de produits et les causes principales des accidents

Les accidents impliquent le plus souvent des acides (65% des cas), des solvants divers (20%) et l'eau de Javel (16%). Contrairement à ce qu'on pourrait imaginer, les produits instables tels que les peroxydes, carbures, nitrocellulose, chlorates, etc. ne sont impliqués que dans 5% des événements. L'eau est elle-même à l'origine ou aggrave l'accident dans 15% des cas. A l'opposé, les produits pétroliers sont peu impliqués.<sup>14</sup>

Les causes des accidents sont des paramètres difficiles à identifier en l'absence d'expertises fouillées et les limites entre les divers critères classiquement retenus pour classer les causes d'un accident restent, par essence, fluctuantes d'un analyste à l'autre. En dépit de cela, dans la plus grande majorité des cas, l'erreur humaine est la cause prépondérante d'un accident industriel et elle résulte d'une mauvaise connaissance des installations ou du procédé mis en œuvre ou d'une formation insuffisante quant à la nature et aux dangers des produits utilisés. Habituellement, les produits mal utilisés sont des réactifs lors d'une fabrication, des résidus à éliminer mélangés à d'autres déchets non compatibles, des produits de nettoyage (eau de Javel, acide), ou, plus simplement, des réservoirs mal rincés. Les mélanges accidentels lors de l'utilisation des produits représentent 40% des accidents dont au moins 30% de cas est du à une erreur commise dans le choix du réservoir lors d'un dépotage, 4% à l'absence ou à l'insuffisance des informations échangées entre le client et le fournisseur et 6% à des défauts d'étiquetage. Des exemples d'accidents liés aux incompatibilités chimiques figurent dans le tableau suivant :

**Tableau 2 : Quelques accidents liés à des mélanges de produits incompatibles - Base de données ARIA<sup>13</sup>**

<b>Accident</b>	<b>Incompatibilité</b>	<b>Résumé de l'accident</b>
ARIA 14373 21/09/1921 Oppau (Allemagne)	Nitrate d'ammonium / Sulfate d'ammonium	Dans une usine chimique, une explosion détruit un bâtiment abritant 4500 t de sulfo-nitrate d'ammonium (50:50) et successivement de multiples feux se déclarent sur les installations par effet domino et d'autres explosions moins importantes se produisent. Un nuage vert foncé assombrit le ciel de la région, les télégraphes et télécommunications sont détruits et le bilan est catastrophique : 561 morts, 1952 blessés et plus de 7500 sans abris.
ARIA 6244 06/10/1983 Crolles (France)	N-méthyl dithiocarbamate de sodium / Diméthylformamide	Du N-méthyl dithiocarbamate de sodium est introduit dans une cuve contenant du diméthylformamide. Une réaction exothermique se produit, mais grâce à l'action rapide des pompiers, il n'y a pas de conséquence visible sur l'environnement.
ARIA 14377 05/06/1985 Chassieu (France)	Acide chlorhydrique / Hypochlorite de sodium	Suite à un dépotage par erreur d'une citerne d'acide chlorhydrique dans un réservoir contenant de l'hypochlorite de sodium, un nuage de chlore est émis dans l'atmosphère et 8 employés sont intoxiqués.
ARIA 220 12/07/1991 Fuji-Shi (Japon)	Chlorure d'aluminium / Hypochlorite de sodium	Une citerne routière de chlorure d'aluminium est dépotée dans un réservoir d'hypochlorite de sodium et le mélange entraîne une émission de chlore. Le rejet intoxique 46 employés, 6 habitants et 58 employés d'entreprises voisines.
ARIA 12439 03/09/1991 Immingham (Royaume-Uni)	Magnésium/ Nitrate d'ammonium	Dans une usine d'engrais, un nuage toxique se forme. 126 personnes sont hospitalisées.
ARIA 5666 27/07/1994 La Chapelle St Luc (France)	Bisulfite de sodium / Acide sulfurique	Suite au déversement d'acide sulfurique dans une cuve contenant un reste de bisulfite de sodium, un nuage toxique (aérosol d'acide sulfurique et d'anhydride sulfureux) intoxique légèrement 16 personnes dont 2 pompiers.

## Chapitre 1 : Contexte et objectifs

ARIA 11936 10/09/1997 Colombus (Etats-Unis)	Phénol / Formaldéhyde / Acide sulfurique (catalyseur)	L'explosion d'une cuve de mélange des réactifs phénol, formaldéhyde et acide sulfurique provoque un mort, dix blessés et la destruction d'une usine.
ARIA 12081 02/10/1997 Palazzolo sull'Oglio (Italie)	Acide chlorhydrique / Hypochlorite de sodium	Transvasement d'acide chlorhydrique dans une citerne d'hypochlorite de sodium à la suite d'une erreur de livraison. Du chlore se dégage et 180 employés sont intoxiqués et brûlés.
ARIA 11792 27/09/2000 Paris (France)	Acide sulfurique / Hypochlorite de sodium	Lors d'un dépotage d'un camion de livraison, de l'acide sulfurique est versé par erreur dans une cuve d'hypochlorite de sodium. Un dégagement de chlore se répand dans la rue et dans le sous-sol du bâtiment incommodant 4 employés.
ARIA 25395 21/06/2003 Helsingborg (Suede)	Acide sulfurique/eau	Dans une usine chimique, une cuve d'acide sulfurique explose. En se répandant dans le port voisin, l'acide se mélange à l'eau et forme un important nuage toxique. Le bilan de l'accident est de 13 blessés.
ARIA 29036 26/01/2005 Thyez (France)	Hypochlorite de sodium/ Bisulfite de sodium	Le déversement accidentel de 800 litres d'hypochlorite de sodium dans une cuve contenant 600 litres de bisulfite de sodium provoque une émission de chlore.  Quatre employés de l'usine de traitement de surface, incommodés par les émanations de chlore sont hospitalisés.
ARIA 35805 19/01/2009 Edendale (Nouvelle Zelande)	Acide chlorhydrique/ Eau de javel	Dans une laiterie industrielle, une erreur de dépotage serait à l'origine de la formation d'un nuage de chlore intoxicant légèrement 7 employés.
ARIA 41603 17/01/2012 Brühl (Allemagne)	Hypochlorite de sodium/ Acide chlorhydrique	Dans l'atelier de traitement de surfaces d'une usine de fabrication de serrures, 200 litres d'hypochlorite de sodium sont accidentellement mélangés à de l'acide chlorhydrique lors d'une livraison. Une réaction violente entre les produits incompatibles génère une émission de chlore qui se répand dans le bâtiment intoxiquant 39 employés.

Afin de diminuer le nombre d'accidents et de fournir aux utilisateurs des éléments plus précis sur l'emploi des substances chimiques, deux nouveaux règlements importants concernant les produits chimiques ont été adoptés par les institutions européennes, REACH (*Régistration,*

*Evaluation; Authorisation and Restriction of CHemicals*)<sup>4</sup> et CLP (Classification, Labeling, Packaging).<sup>5</sup>

## **2.4. Les incompatibilités chimiques dans REACH et CLP**

### **2.4.1. Le Règlement REACH**

Le Règlement REACH (*Régistration, Evaluation, Authorisation and restriction of CHemicals*)<sup>4,15</sup> est entré en vigueur le 1<sup>er</sup> juin 2007 et constitue le nouveau cadre réglementaire concernant l'enregistrement des produits chimiques au sein de l'Union Européenne. Son principal objectif est d'améliorer la protection de la santé humaine et de l'environnement mais il vise également une meilleure connaissance des substances, une diminution des essais sur les animaux et une augmentation de la compétitivité de l'industrie chimique européenne. Il répertorie les substances chimiques utilisées dans l'industrie afin d'en déterminer le caractère potentiellement dangereux, notamment lors du mélange, et de rassembler toutes les informations obtenues, selon le tonnage de substances produites et la dangerosité, en un seul et même système de réglementation.

L'enregistrement des substances, commencé en 2008, s'étalera sur dix ans. Il est obligatoire pour les fabricants ou les importateurs des substances de déposer un dossier d'enregistrement auprès de l'agence européenne des produits chimiques (ECHA). L'ECHA, en charge des aspects techniques et administratifs du système, a été créée afin de rassembler toutes les données des substances chimiques, produites ou importées en Europe à plus d'une tonne par an, et d'organiser un partage des données pour réduire les essais et étiqueter les produits selon leur dangerosité potentielle. Le spectre des substances balayées par cette nouvelle réglementation est très large et elle s'applique totalement ou en partie à tous les produits chimiques, sauf ceux couverts par d'autres textes législatifs comme les substances radioactives, les médicaments, les pesticides et les additifs alimentaires et à certaines catégories de substances comme les polymères, les substances utilisées à des fins de recherche et développement et les intermédiaires de synthèse.

Le Règlement REACH comporte 15 titres groupant 141 articles et 17 annexes d'applications. En dépit du fait que l'incompatibilité chimique n'apparaît pas comme un titre explicite, à différence des Fiches de Données de Sécurité qui présentent une rubrique *Stabilité et Réactivité* (paragraphe 2.5.2), cette thématique est une problématique majeure de REACH et toutes les dispositions développées visent à éviter les conséquences d'un tel phénomène.

### 2.4.2. Le Règlement CLP

Au début des années 1990, le Système Général Harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (SGH)<sup>16</sup> a été développé au sein des Nations-Unies. Il s'agit d'un système international de classification et d'étiquetage des produits chimiques qui vise à harmoniser les règles de classification et de communication des dangers (étiquettes, fiches de données de sécurité). Les recommandations du SGH sont mises en œuvre en Europe depuis 2008 par le Règlement CLP (*Classification, Labeling and Packaging*) ou Règlement (CE) N° 1272/2008.<sup>5</sup>

Ce texte, entré en vigueur le 20 janvier 2009, va progressivement remplacer, jusqu'à abroger en 2015, le système européen préexistant encadré par la directive 67/548/CEE<sup>17</sup> relative à la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances dangereuses et la directive 1999/45/CE<sup>18</sup> relative à la classification, l'étiquetage et l'emballage des préparations dangereuses. Il concerne la plupart des produits chimiques, substances seules ou mélanges et il définit les nouvelles règles de classification, d'emballage et d'étiquetage des produits chimiques en Europe pour les secteurs du travail et de la consommation. Dans ce règlement, de nouvelles méthodes associées à de nouveaux critères induisent une classification plus détaillée des dangers physiques des substances et mélanges et ils s'inspirent de ceux utilisés dans le domaine du transport.<sup>19</sup> Le CLP distingue 28 classes de dangers (16 classes de dangers physiques, 10 classes de dangers pour la santé et 2 classes de dangers pour l'environnement). À chaque classe correspond un symbole ou un pictogramme (9 au total, représentés dans la Figure 2) et des phrases "mentions de dangers" et "conseils de prudence", qui remplacent les phrases R et S, plus connues.



Figure 2 : Les pictogrammes de dangers du CLP<sup>5</sup>

Le règlement CLP est un outil nécessaire à la mise en œuvre du règlement REACH car la classification et l'étiquetage des produits chimiques permettent d'identifier leurs dangers, notamment celui d'incompatibilité, pouvant porter atteinte à l'homme et à l'environnement. Le règlement REACH se base ou fait référence à ce système de classification et d'étiquetage pour de nombreuses dispositions.

L'étiquetage et la FDS d'un produit constituent les deux outils issus de ces réglementations permettant au fournisseur d'une substance d'informer le destinataire de ce produit sur les dangers liés à son utilisation et sur les mesures préventives à adopter.

### **2.5. Les outils dédiés aux incompatibilités chimiques**

Le déroulement d'une réaction chimique résultant d'un mélange accidentel est étroitement dépendant d'un grand nombre de facteurs, pas toujours facilement maîtrisables, comme la composition et la quantité des réactifs présents, la teneur en différentes substances, leurs propriétés, leur pureté, la présence éventuelle de traces de substances ayant des effets catalytiques et enfin les modalités de mélange des produits, la température, l'humidité, la lumière etc. Connaître dans le détail les propriétés physiques et chimiques de chaque substance et envisager les effets que le mélange d'un réactif avec un autre pourrait provoquer, est donc nécessaire, bien que malheureusement pas toujours suffisant, pour empêcher la survenue d'accidents. Un certain nombre d'outils existent pour connaître la compatibilité ou l'incompatibilité d'une substance chimique avec d'autres substances. Il s'agit d'outils qui donnent des informations différentes et qui peuvent être complémentaires dans le processus de compréhension du phénomène. Les propriétés des substances, ainsi que leurs risques chimiques, sont signalés par l'étiquetage et figurent dans les fiches de données de sécurité. Les conséquences d'un mélange entre deux substances sont, au contraire, désignées dans les tables d'incompatibilités chimiques et dans certains logiciels.

#### **2.5.1. L'étiquetage des produits chimiques**

Les produits chimiques sont étiquetés afin d'informer sur les dangers qu'ils présentent pour la santé et pour l'environnement. L'étiquette précise, également, les précautions à prendre lors de l'utilisation de ces produits, les consignes pour leur stockage, leur élimination et ce qu'il convient de faire en cas d'accident. Il s'agit de la forme de signalisation la plus ancienne et la première date de la législation des substances vénéneuses élaborée par le Code de la santé publique (décret n° 88-1232 du 29 décembre 1988).<sup>20</sup> Actuellement, le principal texte traitant de l'étiquetage des emballages est le Règlement CLP de 2008 qui prévoit que tout emballage

contenant une substance dangereuse, quel que soit son état physique, doit comporter une étiquette très apparente et très lisible, fixée solidement sur son support (généralement collée) et à des dimensions en rapport avec les dimensions du récipient.

L'étiquette doit impérativement comporter les indications suivantes, dans la langue du pays d'utilisation :

- le nom de la substance,
- le nom, l'adresse et le numéro téléphonique du fabricant, du distributeur ou de l'importateur,
- le ou les pictogrammes de danger (illustrés dans le paragraphe précédent),
- les classes de danger et la catégorie,
- les conseils de prudence,
- le numéro d'identification international CAS de la substance et le numéro CE de danger à 9 chiffres.

Grâce aux pictogrammes et classes de danger et également aux conseils de prudence qui sont présent sur les étiquettes, cet outil fournit à l'utilisateur une idée immédiate en termes de compatibilité ou incompatibilité de deux substances.

### **2.5.2. Les fiches de données de sécurité (FDS)**

Le Règlement REACH et le Règlement CLP ainsi que les articles R231-53 du Code du Travail indiquent que les importateurs et les vendeurs sont obligés de remettre aux utilisateurs une fiche de données de sécurité<sup>21</sup> sur le produit chimique dangereux, datée et rédigée en français.

Une FDS est un document comportant un certain nombre d'informations sur le produit, qui rassemble des données physico-chimiques, les risques présentés dans différentes conditions d'emploi ainsi que les mesures de précaution d'emploi et de prévention à mettre en œuvre. Si l'étiquetage réglementaire des substances et des mélanges dangereux est un moyen simple d'alerter l'utilisateur d'un produit chimique sur les dangers principaux liés à sa mise en œuvre, la FDS est un document qui fournit un nombre important d'informations nécessaires à la protection de la santé, de la sécurité des travailleurs et de l'environnement, en indiquant notamment les moyens de protection et les mesures à prendre en cas d'urgence. À la fois plus souple et plus complète que l'étiquette réglementaire, la FDS est un outil de communication essentiel qui va permettre à tous les acteurs de la chaîne d'approvisionnement (fabricants, importateurs, utilisateurs en aval et distributeurs) d'assurer une utilisation sûre de la substance ou du mélange. L'objectif est de permettre à l'employeur destinataire du produit d'effectuer l'analyse et l'évaluation des risques qui lui incombent, d'informer le personnel concerné sur les risques et les dangers, de le former à une utilisation correcte et sûre du produit et de prendre des mesures collectives et individuelles adaptées.



D'après l'annexe II du règlement REACH,<sup>4</sup> ces fiches doivent à présent comporter 16 rubriques d'informations relatives à la sécurité d'utilisation du produit :

1. identification de la substance/préparation et de la société/entreprise,
2. identification des dangers,
3. composition/informations sur les composants,
4. premiers secours,
5. mesures de lutte contre l'incendie,
6. mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle,
7. manipulation et stockage,
8. contrôle de l'exposition/protection individuelle,
9. propriétés physiques et chimiques,
10. stabilité et réactivité,
11. informations toxicologiques,
12. informations écologiques,
13. considérations relatives à l'élimination,
14. informations relatives au transport,
15. informations réglementaires,
16. autres informations.

Afin de prévenir l'occurrence d'une incompatibilité chimique, la rubrique 10 (stabilité et réactivité) est celle de plus grand intérêt. En effet, cette rubrique doit préciser la réactivité d'un produit, sa stabilité chimique, la possibilité de réactions dangereuses, les conditions à éviter, les matières incompatibles et les produits de décomposition dangereux résultant tant d'un usage normale qu'abusif. Du fait de la complexité du sujet et qu'il dépend d'un grand nombre de facteurs, la description de la stabilité et de la réactivité d'une substance n'est pas aisée. Par conséquent, le paragraphe 10 des FDS est l'un des moins bien traités dans les FDS et son utilité est souvent très limitée, voire nulle. Un exemple de la FDS du nitrate d'ammonium complète, précise et rédigé en anglais par la société Yara<sup>22</sup>, est fournie en Annexe I. Elle affirme que le nitrate d'ammonium est stable dans de conditions de stockage et manipulation normales mais aussi que la présence de contaminants ou d'une température élevée diminuent sa résistance à la détonation. De plus, elle indique qu'un chauffage sous fort confinement peut entraîner une réaction violente ou une explosion.

Un exemple moins détaillé de la section 10 de la FDS, rédigé en français et extrait du site d'un groupe qui vend l'engrais au niveau international, AMEROPA,<sup>23</sup> est reproduite ci-dessous par comparaison.

**Tableau 3 : Section 10 de la FDS du nitrate d'ammonium élaborée par AMEROPA - Fertilizer, Grains and Oilseeds<sup>23</sup>**

<b>SECTION 10 : Stabilité et réactivité</b>
<p><b>10.1 Réactivité</b> Aucune donnée disponible</p> <p><b>10.2 Stabilité chimique</b> Aucune donnée disponible</p> <p><b>10.3 Possibilité de réactions dangereuses</b> Aucune donnée disponible</p> <p><b>10.4 Conditions à éviter</b> Chaleur</p> <p><b>10.5 Matières incompatibles</b> Alcalis, bases, réducteurs, substances combustibles</p> <p><b>10.6 Produit de décomposition dangereux</b> Pas de produit de décomposition dangereux connu</p>
Nitrate d'ammonium AM-AG001 établie le 14.03.2012

Afin de compléter et approfondir les informations contenue dans les FDS, d'autres outils de prédiction de dangers dus aux incompatibilités chimiques existent. Il s'agit des tables d'incompatibilités et des logiciels qui ont fait leur apparition plus récemment.

### 2.5.3. Les tables d'incompatibilités chimiques

Les tables d'incompatibilité (ou compatibilité) chimique sont des outils très utilisés dans le milieu industriel et dans les laboratoires académiques pour vérifier la compatibilité entre deux substances ou entre une substance et le matériau de son contenant.<sup>24</sup> Il s'agit d'un tableau à deux entrées, dans lequel les différentes classes de substances sont représentées sur les lignes et colonnes soit par des pictogrammes qui en décrivent leurs dangers selon la directive "substances dangereuses",<sup>17</sup> le règlement CLP,<sup>5</sup> la réglementation liée au Transport de Marchandises Dangereuses par Route (UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods et ADR)<sup>19,25</sup> soit en fonction des familles chimiques<sup>26,27</sup> auxquelles elles appartiennent. En croisant les données, il est possible de savoir si deux produits peuvent être stockés ensemble, s'ils peuvent être mélangés ou tout simplement s'ils sont compatibles. Dans les tables d'incompatibilité les plus modernes, le type de danger découlant d'une mise en contact de ces produits est souvent indiqué. Différents types de tables d'incompatibilité existent aujourd'hui

dont la synthèse des plus communément utilisées est présentée ci-après, en allant de la plus simple à celle qui comporte davantage d'informations.

Les tables les plus anciennes et les plus simples à lire, datent du système de classification et d'étiquetage de la directive substances dangereuses de 1967 (directive 67/548/CEE)<sup>17</sup> et sont caractérisées par quatre entrées contenant les quatre classes de produits dangereux, reconnaissables grâce aux pictogrammes carrés sur fond orange bien connus pour l'identification des dangers (facilement inflammable, comburant, très toxique et nocif), comme indiqué dans la Figure 3.

				
	+	-	-	+
	-	+	-	○
	-	-	+	+
	+	○	+	+

**Compatibilité des produits**

- ne doivent pas être stockés ensemble

+

peuvent être stockés ensemble

○

ne doivent être stockés ensemble que si certaines dispositions particulières sont appliquées

Figure 3 : Exemple d'une table d'incompatibilité<sup>28</sup>

Il s'agit d'un schéma simplifié dans lequel des cas d'incompatibilité indiscutables sont identifiés tel que le stockage séparé pour les matières inflammables et les matières comburantes, susceptibles de déclencher une combustion. Cependant, ces tables manquent souvent d'information, notamment concernant les autres classes de produits chimiques de la réglementation (par exemple, celle des produits explosifs).

Une table d'incompatibilité qui ne repose plus sur la directive substances dangereuses de 1967 mais sur la nouvelle réglementation CLP est montrée en Figure 4. Créée par une entreprise de formation en risques chimiques, biologiques et radioprotection sur internet en collaboration avec l'Institut Pasteur, cette table contient des couples de pictogrammes pour chaque entrée (l'ancien de la directive substance dangereuse et le nouveau pictogramme du règlement CLP) et elle contient deux classes supplémentaires par rapport à la précédente, la classe des explosifs et celle des produits corrosifs.

						
	+	×	×	×	×	+
	×	+	×	×	×	○
	×	×	+	×	×	×
	×	×	×	○	×	×
	×	×	×	×	+	+
	+	○	×	×	+	+

+ compatibles  
 × incompatibles  
 ○ compatibles sous conditions particulières

Figure 4 : Table de compatibilité selon Kaptitude<sup>29</sup>

Une table plus compliquée a été élaborée pour répondre aux exigences du transport de marchandises dangereuses. Il s'agit d'une table basée sur la ségrégation recommandée par la réglementation ADR (Transport de Marchandises Dangereuses par Route)<sup>25</sup> qui définit les règles en matière de transport des produits dangereux par route. Cette table présentée en Annexe 2, contient en entrées, six des neuf classes définies dans l'ADR et un grand nombre d'informations assez précises dans les cellules à l'intérieur de la matrice. Elle est facile d'utilisation par un jeu de couleurs, malgré le nombre d'entrées et la précision des informations apportées par la légende. On peut y trouver des recommandations sur les produits compatibles (« Separation may not be necessary ») ou pas (« Segregate from ») pour leur stockage, des distances de sécurité minimales à entretenir (« Keep apart ») et également une légende exclusive pour les peroxydes organiques (« Isolate »). Cependant elle n'est pas encore exhaustive, parce que dans certains cas, différentes substances inscrites comme compatibles, en fonction de leur danger principal, peuvent réagir ensemble, du fait de leurs dangers secondaires.

Assez semblable à la précédente, une table d'incompatibilité basée sur la ségrégation décrite par la réglementation australienne de transport de produits dangereux par route et rail (FORS Australian Code)<sup>30</sup> a été envisagée (Annexe 2). Elle possède quatorze entrées, correspondant aux 9 classes de la réglementation liée au transport de marchandises dangereuses, ainsi que leurs sous-classes. Ce type de table ne présente pas les symboles classiques +, 0 ou - mais elle présente des lettres Y, N, Y<sub>a</sub>, Y<sub>b</sub>, Y<sub>d</sub> et Y<sub>c</sub> qui signifient que les produits représentent un mélange sûr "yes", pas sûr "no" et différentes nuances des deux cas. Une réponse si claire permet à l'utilisateur d'être moins amené à douter de la véracité de l'information fournie par la table.

Un autre type de table d'incompatibilité indique les cas où des dangers peuvent avoir lieu lors du mélange de différentes familles de produits chimiques (comme montré dans la Figure 5).

[illegible]

☹ : mélange à éviter.

**Figure 5 : Table d'incompatibilités chimiques par familles chimiques<sup>26</sup>**

Cette table, complètement basée sur la dangerosité de certaines familles chimiques en contact avec d'autres, reste facile à lire car elle ne présente que 17 entrées. Les groupes chimiques sont bien distincts mais la légende se limite à indiquer les mélanges à éviter sans donner d'indications ni sur le stockage ni sur les types des réactions dangereuses susceptibles de se produire. Elle n'apporte pas d'informations utiles à la compréhension chimique du phénomène. La table d'incompatibilité intitulée CHRIS<sup>31</sup> (Chemical Hazards Response Information System), représentée en Annexe 2, est un deuxième exemple de table basée sur les mélanges à éviter entre familles de produits chimiques. CHRIS est un système conçu pour fournir les informations nécessaires pour la prise de décision rapide du personnel de la garde côtière en cas d'urgence survenant pendant le transport des produits chimiques dangereux par voie maritime. Même si elle comporte davantage de substances que la précédente (24 versus 17), on y trouve seulement des informations sur les substances qui ne doivent pas être mélangées (des croix dans les cases de la table). En effet, aucun détail sur la nature des réactions dangereuses susceptibles de se produire en cas de mélange accidentel n'est fourni ainsi qu'aucune information sur les substances compatibles sous conditions particulières. Bien que plus précise qu'une table n'utilisant que des pictogrammes, cette incomplétude d'information laisse l'utilisateur non préparé en cas d'accident et elle peut entraîner un manque de confiance dans la manipulation des produits.

Enfin, une autre table d'incompatibilité à partir des familles de produits chimiques a été proposée par Hatayama et al.<sup>27</sup> en 1980 afin de gérer le stockage de déchets dangereux. Dans ce cas, les critères d'incompatibilité sont basés sur les propriétés environnementales, c'est-à-dire que surtout les mélanges des substances ayant des conséquences écologiques sont pris en

compte. Le tableau (en Annexe 2) contient plus de quarante entrées, une pour chaque catégorie de produits chimiques déterminée. Parmi les produits figurent aussi les nitrures, les cyanures, les sulfures organiques, les époxydes et des classes qui sont caractérisées non pas par une famille chimique mais par une propriété dangereuse, comme par exemple les explosifs, les agents oxydants puissants ou les agents réducteurs puissants. L'intérêt de cette table est qu'elle indique le type de conséquence envisagé lors du contact, à savoir dégagement de chaleur, incendie, dégagement de gaz toxiques, explosion, polymérisation violente, solubilisation de substances toxiques ...

Une tentative de réunir et homogénéiser les informations contenues dans les différentes tables d'incompatibilité, décrites précédemment, a été réalisée en 2000 par Winder et Zarei<sup>24</sup> afin de produire un outil plus détaillé dans le cadre du stockage des déchets. La table qui en résulte, illustrée en Annexe 2, contient les neuf classes définies dans le système de classification des produits chimiques internationalement reconnu, UN Recommendation on the Transport of Dangerous Goods<sup>19</sup> (ainsi que dans la réglementation ADR),<sup>25</sup> qui sont partagées à leur tour en sous-classes qui précisent la famille chimique mise en jeu. Elle présente l'avantage de fournir une réponse simple et claire (Y "yes" ou N "no") pour chaque combinaison de produits chimiques, mais aussi le grand désavantage de manquer d'une information importante concernant les conséquences qui pourraient se produire en cas de mélange (comme mentionné par exemple dans la table d'Hatayama<sup>27</sup>).

Pour résumer, ces tables sont caractérisées par l'avantage d'être immédiate pour la compréhension des travailleurs amenés à manipuler des produits chimiques, mais elles présentent le désavantage d'être, surtout dans de cas complexes de produits à étiquetage multiple, trop simples et générales. La simplification et la généralisation, nécessaire pour couvrir un plus grand spectre de substances, provoquent la production de différentes versions des tables d'incompatibilité qui ne sont pas toujours cohérentes entre elles et qui peuvent induire en erreur le travailleur. En effet, certaines substances possèdent plusieurs propriétés dangereuses et souvent le classement dans une table d'incompatibilité ne considère qu'une seule d'entre elles. Il peut donc s'avérer que des réactions entre des substances apparemment compatibles (en fonction de leur danger principal) peuvent se produire et entraîner des conséquences graves, du fait de leur danger secondaire. Pour cela, des outils de type logiciels ont été développés afin de compiler davantage d'informations.

### **2.5.4. Les logiciels**

Les industriels ont à leur disposition un large choix de logiciels informatiques afin de les aider dans le management du risque. Les informations sur les substances et les propriétés identifiées

contenues dans ces logiciels, ainsi que les données issues d'une table d'incompatibilité proviennent de différentes sources comme le rapport de Hatayama,<sup>27</sup> de livres sur les risques de la réactivité chimique<sup>32</sup>, d'encyclopédies de chimie industrielle<sup>33,34</sup> et des fiches de données de sécurité de chaque produit, qui collectent les résultats des essais expérimentaux.

Le panorama des logiciels du risque est vaste et on peut trouver des logiciels en accès libre comme des logiciels payants. Au cours de ce travail de thèse, trois logiciels parmi les nombreux existants ont été utilisés pour l'étude des incompatibilités en raison de leur gratuité et de leur simplicité d'usage. Avec ces logiciels, l'utilisateur peut choisir les substances d'intérêt, dans la base de données du logiciel, en spécifiant le nom chimique, le numéro CAS ou la formule chimique. Une fois les substances sélectionnées, il a accès à une table d'incompatibilité spécifique pour les réactifs de son choix, qui est normalement facile à utiliser grâce à la présence des trois couleurs de référence : vert pour signifier "yes", les produits sont compatibles, rouge pour indiquer "no", les produits ne sont pas du tout compatibles et jaune pour annoncer "caution", les substances peuvent être incompatibles dans certaines circonstances mais elles peuvent être mélangées dans d'autres circonstances plus appropriées. De plus, des informations physico-chimiques plus détaillées ainsi que des informations sur la réactivité entre les deux substances en jeu et les effets attendus (incompatible, compatible, corrosif, explosif, inflammable, génération de gaz, génération de chaleur, réactions intenses ou explosives, potentiellement dangereux, toxique) sont également disponibles.

Ces trois logiciels sont décrits ci-après. CAMEO Chemicals (*Computer-Aided Management of Emergency Operations*)<sup>35</sup> est un logiciel gratuit développé par l'Office of Emergency Management of Environmental Protection Agency (EPA) et le National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) dans lequel les premiers produits ont été introduits en 1986. Il consiste en une base de données de produits chimiques dangereux que les utilisateurs peuvent sélectionner pour obtenir des recommandations d'intervention et pour prévoir les risques associés à leur utilisation. De plus, il dispose d'un outil de prédiction de la réactivité entre produits chimiques qui fournit le type des réactions à prévoir et des informations assez détaillées sur les réactions dangereuses possibles (en forme de matrice d'incompatibilité). Enfin, un lien vers la documentation d'où sont extraites les informations est également disponible.

Dans la figure ci-dessous, un exemple de la matrice d'incompatibilité (obtenue avec CAMEO Chemicals) entre le nitrate d'ammonium et le sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique est proposé.

	AMMONIUM NITRATE, [NO ORGANIC COATING]
SODIUM DICHLORO-S-TRIAZINETRIONE	<b>Incompatible</b> ■ Corrosive Explosive Flammable Generates gas Generates heat Intense or explosive reaction Potentially hazardous Toxic

**⚠ Reactivity Alerts**

[AMMONIUM NITRATE, \[NO ORGANIC COATING\]](#)

- Explosive
- Strong Oxidizing Agent

[SODIUM DICHLORO-S-TRIAZINETRIONE](#)

- Strong Oxidizing Agent
- Water-Reactive

**⚠ Hazard Predictions**

[SODIUM DICHLORO-S-TRIAZINETRIONE mixed with AMMONIUM NITRATE, \[NO ORGANIC COATING\]](#)

**Incompatible** ■

- Reaction products may be corrosive
- Reaction products may be explosive or sensitive to shock or friction
- Reaction products may be flammable
- Reaction liberates gaseous products and may cause pressurization
- Exothermic reaction at ambient temperatures (releases heat)
- Reaction may be particularly intense, violent, or explosive
- Reaction products may be toxic
- May be hazardous but unknown
- May produce the following gases:
  - Acid Fumes
  - Chlorinated Amines
  - Halogenated Amines

[Documentation](#)

**Figure 6 : Prédiction de la réactivité entre le nitrate d'ammonium et le sel de sodium de l'acide dichloisocyanurique obtenue avec CAMEO Chemicals<sup>35</sup>**

D'autres logiciels, comme WISER (Wireless Information System for Emergency Responders)<sup>36</sup> et Chemical Reactivity Worksheet<sup>37</sup> existent mais, comme dans le cas de CAMEO, bien qu'ils permettent une vision plus dynamique de l'incompatibilité par rapport aux tables d'incompatibilité statiques, ils ne sont pas encore au point pour devenir les outils d'excellence dans la prévention et maîtrise du risque. En effet, les informations fournies sont encore trop limitées et elles dépendent du nombre de réactifs et de groupements fonctionnels enregistrés dans les bases de données respectives. De plus, les réponses "yes" ou "no" ne prennent pas en considération les conditions de dilution, de température, d'humidité, ... . Et pour cela, ils ne parviennent souvent pas à reproduire la situation dans laquelle se trouve l'utilisateur.

En 2013, une version améliorée du NOAA Chemical Reactivity Worksheet, la version 3.0 a été présentée.<sup>38</sup> Elle intègre plusieurs améliorations par rapport aux versions précédentes comme l'ajout de nouveaux réactifs et de nouveaux groupes fonctionnels ainsi que la possibilité, pour l'utilisateur, de modifier la table d'incompatibilité si il s'aperçoit que des informations sont



erronées *a minima* dans les conditions testées. La modification réalisée par l'utilisateur sera visualisée avec un astérisque à côté du "yes", "no" ou "caution" dans la case de la matrice.

Bien que les auteurs de ces modifications prévoient que la version 3.0 du NOAA deviendra l'étalon d'or pour l'étude des incompatibilités dans l'industrie chimique, il manque encore un détail très important d'un point de vue chimique : la compréhension du phénomène. Qu'est-ce qui fait qu'un groupe réactionnel réagit avec un autre provoquant une certaine réaction? Comment cela se produit?

La difficulté de l'étude des incompatibilités chimiques réside principalement dans la complexité des chemins réactionnels pouvant être générés.

En complément des informations précédentes, d'autres informations utiles (mais non suffisantes) pour la compréhension du phénomène d'incompatibilité nous parviennent par des outils expérimentaux.

### 2.5.5. Les outils expérimentaux

Une incompatibilité chimique peut être caractérisée d'un point de vue expérimental, en particulier à travers des outils comme la calorimétrie.<sup>39-41</sup>

En effet, les outils calorimétriques permettent la caractérisation des phénomènes de décomposition et d'emballement thermique et ils sont très utiles dans la prévention des déviations possibles d'un procédé. Différents types d'analyses calorimétriques existent et généralement la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermique différentielle (ATD), deux méthodes d'analyse par balayage, aussi bien que la calorimétrie isotherme C80 sont les plus utilisées dans le domaine de la maîtrise des risques chimiques. Dans la suite, une brève description de la DSC est fournie.

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique qui permet l'étude des réactions de décomposition. Il s'agit d'une méthode dynamique de mesure du dégagement de chaleur (phénomène exothermique) ou d'absorption de chaleur (phénomène endothermique). Elle consiste dans l'échauffement simultané de deux creusets, un vide ou contenant une référence et l'autre contenant l'échantillon de la substance (quelques mg), situés dans deux fours, pourvus d'éléments chauffants individuels, dont la température, programmée suivant une rampe de température, est mesurée par des résistances de platine. Le principe de cet appareil est la compensation de puissance : cela consiste à mesurer directement et de façon continue la différence de puissance électrique qu'il faut fournir à la référence ou à l'échantillon, quand, dans ce dernier, il se produit une réaction endothermique ou exothermique, de façon à réduire et annuler la différence de température entre l'échantillon et la référence.

La DSC délivre des thermogrammes (variation de la puissance thermique en fonction de la température) à partir desquels la température du début de la décomposition ( $T_{\text{onset}}$ ), la chaleur de décomposition de la réaction, ainsi que la cinétique de la réaction sont obtenues. Les thermogrammes permettent, ainsi, une lecture directe de la température  $T_{\text{onset}}$  et de la quantité de chaleur libérée pendant la réaction de décomposition, qui fournissent une vue d'ensemble rapide sur le comportement de la substance d'intérêt. De plus, cet outil présente l'avantage de fournir des résultats quantitatifs dans des temps rapides et en utilisant juste quelque mg de substance. Cependant, dans le but de comprendre le phénomène de l'incompatibilité chimique il manque des résultats, comme la caractérisation des produits formés et des intermédiaires, permettant de déduire l'ensemble des étapes du mécanisme en jeu.

Dans l'étude d'une incompatibilité chimique, les thermogrammes des substances pures sont comparées aux thermogrammes des mélanges : l'incompatibilité chimique est identifiée si la  $T_{\text{onset}}$  du mélange est plus basse de la  $T_{\text{onset}}$  des substances pures et/ou si la chaleur dégagée du mélange est plus grande que celle des substances pures. Dans la figure ci-dessous, un exemple illustrant l'incompatibilité chimique entre deux substances A et B obtenu par DSC à l'INERIS est représenté. La substance A se décompose vers 310°C, dégageant une énergie de -1570 J/g ; la substance B se décompose également vers 310°C dégageant une énergie de -250 J/g et le mélange se décompose à 125°C environ, dégageant une énergie de -2600 J/g.

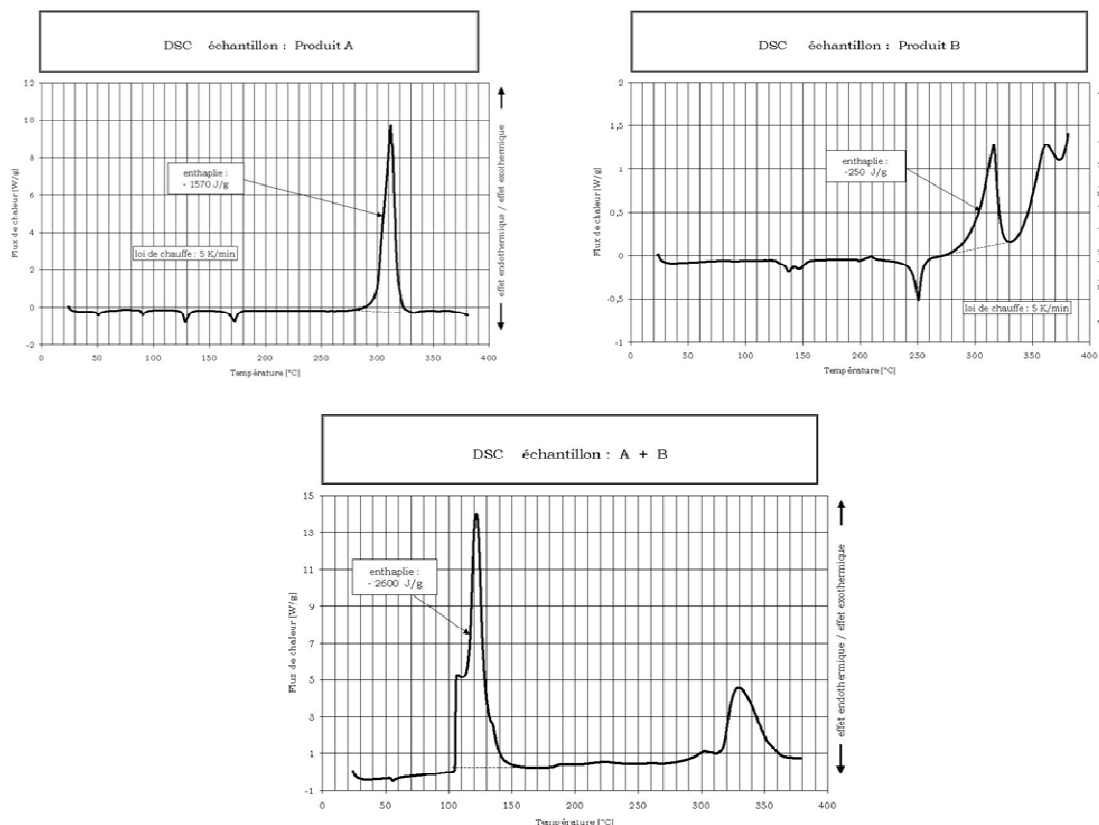


Figure 7 : Incompatibilité chimique entre les substances A et B obtenue par DSC. Essais effectués à l'INERIS.

La substance sur laquelle a été focalisée l'attention au cours de ce travail de thèse concernant les incompatibilités chimiques est le nitrate d'ammonium, du fait de son utilisation généralisée dans plusieurs domaines, du grand nombre de contaminants qu'il présente et de son comportement chimique qui n'est pas encore complètement caractérisé.

### 3. Le nitrate d'ammonium

#### 3.1. Les caractéristiques et les utilisations du nitrate d'ammonium

Le nitrate d'ammonium (NA,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) est un sel blanc, très hygroscopique, très soluble dans l'eau, l'acide acétique, l'alcool et l'acide nitrique et ayant un point de fusion peu élevé ( $169,6^\circ\text{C}$ ).<sup>42,43</sup> Il est classé comme agent oxydant de Classe 5.1 selon le système de recommandations pour le transport des produits chimiques (UN Recommendation on the Transport of Dangerous Goods)<sup>19</sup> et il est placé dans les catégories 2 (H319 - irritant pour les yeux) et 3 (H272 - oxydant) dans le règlement CLP.<sup>5,44</sup>

À l'état solide, il montre un polymorphisme remarquable car il présente, sous pression ordinaire, cinq formes cristallines<sup>45</sup> dont les domaines de stabilité sont :

- forme I - cubique, au dessus de  $125^\circ\text{C}$
- forme II - quadratique, entre  $84^\circ\text{C}$  et  $125^\circ\text{C}$
- forme III - monoclinique, entre  $32^\circ\text{C}$  et  $85^\circ\text{C}$
- forme IV - orthorhombique, entre  $-16^\circ\text{C}$  et  $32^\circ\text{C}$
- forme V - quadratique, au dessous de  $-16^\circ\text{C}$

Un diagramme pression - température du nitrate d'ammonium, issu de la thèse de H. Kiiski<sup>46</sup> est représenté dans la Figure 8 :

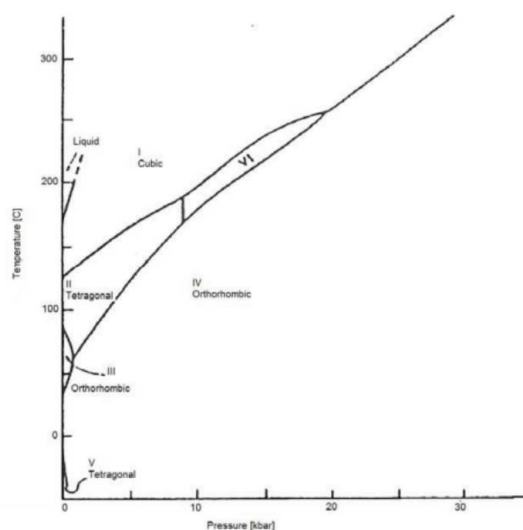


Figure 8 : Diagramme pression - température du NA<sup>46</sup>

Il est l'un des composés d'ammonium les plus importants en commerce en termes d'usage dans l'industrie chimique et dans l'agriculture et il trouve une large application dans le domaine des engrais azotés et des explosifs.<sup>33,34,42,43</sup> En effet, il est le composant principal de la plupart des explosifs industriels et plusieurs compositions de NA sont bien connues, comme le nitrate d'ammonium-mazout (ANFO), le nitrate d'ammonium-trinitrotoluène (amatol), etc. De plus, il entre dans la composition des comburants pour fusées, comme substance « verte » et alternative au perchlorate d'ammonium.<sup>47</sup> Il est la matière première pour fabriquer le protoxyde d'azote, utilisé comme anesthésique<sup>45</sup> et il sert aussi d'agent nutritif des bactéries dans certaines industries de fermentation, comme par exemple pour la production de l'acide citrique.<sup>45</sup>

Solide à température ambiante dans la structure orthorhombique, le nitrate d'ammonium peut se trouver sous deux formes, en fonction de son utilisation<sup>48</sup> : celle du nitrate d'ammonium technique, qui est l'élément de base pour les explosifs nitrate-fioul, commercialisé sous forme de granulés poreux de faible densité (0,74) et celle des engrais ou fertilisant à base de nitrate d'ammonium, dont les plus couramment utilisés sont dénommés ammonitrates, commercialisés sous forme de granulés non poreux à haute densité (0,93).

La grande différence entre ces deux catégories se situe au niveau de leur forme physique : le nitrate d'ammonium destiné à être utilisé comme explosif possède une porosité importante facilitant l'absorption d'huile, ainsi qu'une densité de vrac faible (<0,8) qui lui confèrent une faible résistance à la détonation. Les ammonitrates, devant conserver leur aspect granulaire tout au long de la chaîne de commercialisation, sont traités pour avoir un faible pouvoir d'absorption des contaminants et une densité vrac élevée (entre 0,85 et 1,0) leur conférant une grande résistance à la détonation.<sup>48</sup> Si en tant qu'engrais azoté, le nitrate d'ammonium agit comme une source d'ammoniac et d'ions nitrate nécessaires à la vie des plantes, en tant qu'explosif l'ion nitrate joue le rôle de source d'oxygène et le nitrate d'ammonium est utilisé comme oxydant.

Les engrais à base de nitrate d'ammonium sont caractérisés par le pictogramme représentant un comburant et par les phrases de risque R 8-9 et de sécurité S 15-16-41. La phrase de risque R 8 indique qu'il favorise l'inflammation des matières combustibles et la 9 indique qu'il peut exploser en mélange avec des matières combustibles. Les phrases de sécurité S 15 et S 16 conseillent de conserver le nitrate d'ammonium à l'écart de la chaleur et de toute flamme ou source d'étincelles et la phrase S 41 recommande de ne pas respirer les fumées en cas d'incendie et/ou d'explosion.<sup>49</sup> Lorsqu'il est pur, le nitrate d'ammonium est considéré comme un produit relativement sûr en raison de sa grande stabilité dans un grand intervalle de température, en comparaison avec d'autres réactifs.<sup>50</sup> Il se décompose autour de 230°C et dans des conditions normales, il déflagre au-dessus de 325°C. L'association nationale de protection contre l'incendie, NFPA (**N**ational **F**ire **P**rotection **A**ssociation)<sup>51</sup> attribue, au nitrate d'ammonium, un classement par l'instabilité de 3 (dans une gamme de 0-4), ce qui signifie que le sel est capable de mener à

une détonation, une décomposition explosive, ou une réaction explosive, mais qu'une source d'amorçage forte ou un confinement avec des températures extrêmes est nécessaire.<sup>52</sup>

Bien que normalement stable, la thermolyse du nitrate d'ammonium dépend de différents facteurs tels que la pression, la température, l'humidité, la taille de l'échantillon, le confinement et surtout la présence de contaminants.<sup>46</sup> Pendant les processus de fabrication, stockage, transport et utilisation, le nitrate d'ammonium peut entrer en contact avec des impuretés, comme les chlorures, les métaux, les acides, les combustibles, les sulfates, etc.<sup>47</sup> Des phénomènes d'auto-inflammation ou d'explosion peuvent ainsi avoir lieu en raison des effets catalytiques du contaminant sur la décomposition du nitrate d'ammonium.<sup>34,53</sup>

Les diverses réactions de décomposition du nitrate d'ammonium ont été signalées dès 1869 par Berthelot<sup>54</sup> et, en raison de l'application en tant que composant explosif, la décomposition du nitrate d'ammonium a été largement étudiée au cours des années.<sup>42,43,55-61</sup>

### 3.2. La réactivité du nitrate d'ammonium

Plusieurs mécanismes de décomposition, résumés dans le tableau ci-dessous, ont été proposés :

**Tableau 4 : Hypothèses de décomposition du nitrate d'ammonium<sup>42</sup>**

Réaction	Chaleur dégagée	Température
(1) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$	108 cal/g	320°C
(2) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 3/4\text{N}_2 + 1/2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	316 cal/g	860°C
(3) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$	354 cal/g	950°C
(4) $8\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 5\text{N}_2 + 4\text{NO} + 2\text{NO}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$	201 cal/g	560°C
(5) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 1/2\text{N}_2 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	86 cal/g	260°C
<b><math>\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HNO}_3(\text{g})</math></b>	<b>-521 cal/g</b>	<b>-</b>

Il est généralement admis que la décomposition du nitrate d'ammonium commence par une réaction endothermique de transfert d'hydrogène qui mène à la formation de l'ammoniac et de l'acide nitrique (réaction en gras dans le Tableau 4),<sup>62</sup> mais la suite de la réaction n'est pas définie de façon unique et plusieurs hypothèses se sont succédées. Lorsque le sel est chauffé entre 200°C et 230°C, la décomposition exothermique devrait se produire en suivant le chemin 5 dans le tableau, alors qu'au-dessus de 230°C la décomposition est censée suivre le chemin 3.<sup>42,43</sup>

En cas de détonation, la réaction devrait suivre le chemin 4 et le chemin 5 est celui supposé en cas d'explosion. Malheureusement, aucune de ces réactions n'est capable d'expliquer tous les aspects du phénomène de décomposition du nitrate d'ammonium.<sup>42,43</sup>

### 3.3. Les incompatibilités du nitrate d'ammonium

En plus des études sur les chemins de décomposition très complexes du nitrate d'ammonium pur, un nombre important d'études a aussi été réalisé sur l'effet de l'ajout de divers composés. L'intérêt de ces études vient des risques liés à une mauvaise gestion (en termes de transport et de stockage) du nitrate d'ammonium en tant que fertilisant ou explosif et de son utilisation en tant que propergol. Les additifs peuvent rendre le nitrate d'ammonium plus ou moins dangereux et ont été responsables, au cours des années, de nombreux accidents prenant l'allure de catastrophes lorsqu'ils mettent en jeu d'importantes masses de sel.<sup>45</sup> Si les oxydes métalliques comme NiO, ZnO et CuO peuvent être une solution permettant de stabiliser le nitrate d'ammonium dans son rôle de combustible, le soufre, l'acide sulfurique, les chlorates et les matières organiques [...], même en faible quantité, diminuent la stabilité du nitrate d'ammonium en agissant comme des catalyseurs. Généralement, en effet, ils diminuent la température critique de décomposition du nitrate d'ammonium et accélèrent la vitesse de la réaction.<sup>32</sup>

Dans le cas d'une incompatibilité avec une autre substance, le nitrate d'ammonium peut être à l'origine de trois phénomènes dangereux<sup>45</sup> :

- feu, en raison de la nature oxydante du nitrate d'ammonium,
- décomposition avec formations de gaz toxiques,
- explosion, déflagration et détonation.

Le feu se produit surtout en présence d'huile ou de matières combustibles. La décomposition a lieu en présence de contaminants de natures diverses dans des conditions de confinement et de forte chaleur et elle produit, entre autre, des vapeurs brunes d'azote toxiques (NO<sub>2</sub>). L'explosion, la déflagration et la détonation peuvent se produire en présence de substances qui forment des produits très instables par réaction avec le nitrate d'ammonium.

La liste des incompatibilités du nitrate d'ammonium est longue et elle reste, encore aujourd'hui, assez incertaine. C'est pour cela que ci-dessous a été représentée un tableau qui résume les principales incompatibilités connues et étudiées du NA et sur lesquelles on détaillera dans la suite l'état de l'art actuel :

Tableau 5 : Principales substances incompatibles avec le NA<sup>32</sup>

Principales substances incompatibles avec le nitrate d'ammonium
Pyrite
Métaux (Al, Cr, Fe, Cu, Co, Sb, Zn, Mn)
Acides
Ammoniac
Substances organiques (explosifs organiques, sucre, huile, cire,)
Sels de chlorure (chlorure d'ammonium, de calcium, de fer, DCCNa)
Soufre
Phosphate d'ammonium
Sulfate d'ammonium
Urée

D'après le Bureau des Mines, la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) et son produit d'altération, le  $\text{FeSO}_4$ , accélèrent la décomposition du nitrate d'ammonium et des ANFO.<sup>63</sup> La littérature expérimentale montre, en effet, que l'énergie d'activation de la décomposition du nitrate d'ammonium passe de 24,5 kcal mol<sup>-1</sup> pour le produit pur à 20,3 kcal mol<sup>-1</sup> en présence de pyrite et que la présence de pyrite réduit la température de décomposition du nitrate d'ammonium.<sup>64</sup> Des résultats cohérents sont également présents sur d'autres études qui ne montrent pas seulement une incompatibilité entre la pyrite et le  $\text{FeSO}_4$  et le NA mais qui démontrent aussi que plusieurs sels de fer comme  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeS}$ , et  $\text{FeS}_2$  accélèrent la décomposition du NA et des composés ANFO.<sup>65</sup>

Les métaux peuvent également jouer un rôle important dans la catalyse de la décomposition du nitrate d'ammonium. Dans un premier temps, on voyait la cause d'une catalyse dans le cycle d'oxydation/réduction et on estimait, donc, que les métaux ayant des états d'oxydation multiples pouvaient être plus déstabilisants. Successivement, des résultats de DSC ont montré que  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  ne montrent pas forcément de signes de déstabilisation du NA, alors que  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sont bien connus pour leurs effets néfastes.<sup>43</sup> Les trois derniers ont deux caractéristiques en commun : ils se trouvent dans l'état d'oxydation +3 et ils ont tous un rayon ionique petit et de ce fait ont un rapport charge-rayon élevé. Le rapport charge-rayon ionique détermine le nombre de molécules d'eau qui peuvent entourer l'ion et la façon dont l'ion interagit avec l'eau ; un rapport élevé fait que les trois sels nitrates forment, dans l'eau, des solutions aqueuses acides, qui déstabilisent le NA.

Une étude théorique de 1995,<sup>66</sup> pas tout à fait en accord avec cette publication, montre que la présence de l'aluminium défavorise la décomposition du nitrate d'ammonium parce qu'il

augmente la force de la liaison hydrogène avec  $\text{NH}_4^+$  et inhibe, ainsi, la première étape de la décomposition du sel. En outre, il semble aussi que le cuivre puisse réagir avec le nitrate d'ammonium pour former le nitrate de tétrammine de cuivre  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ , une substance ayant la même sensibilité à l'impact que les explosifs primaires.

Il est bien connu que la stabilité thermique du nitrate d'ammonium est fortement influencée par l'ajout d'acides ou de bases : les acides, y compris  $\text{HNO}_3$  et les substances pouvant mener à des solutions aqueuses acides comme les sels des bases faibles ( $\text{NH}_4^+$ ) et les cations métalliques ayant un rapport charge-rayon élevé, déstabilisent fortement le nitrate d'ammonium, tandis que les bases ont tendance à le stabiliser.<sup>40</sup> Une étude concernant  $\text{HCl}$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>67</sup> montre que ces types de substances induisent la décomposition du nitrate d'ammonium en diminuant l'énergie d'activation requise par la réaction. Il est intéressant de remarquer que les deux acides agissent d'une façon différente : dans le cas de  $\text{HCl}$ , la présence de  $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}^+$  active  $\text{NO}_2^+$  et  $\text{NH}_3$ , dans le cas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , l'anion  $\text{HSO}_4^-$  remplace l'ion  $\text{NO}_3^-$ , favorisant ainsi l'accumulation d'acide nitrique, lui-même promoteur de la décomposition.

Ci-dessous figure un schéma des réactions, proposé par les auteurs :

<u>Nitrate d'ammonium - acide chlorhydrique</u>	<u>Nitrate d'ammonium - acide sulfurique</u>
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HNO}_3$	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{HNO}_3$
$\text{HNO}_3 + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{ONO}_2^+ \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{HSO}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{NO}_2^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{NO}_2\text{Cl}$	$\text{HNO}_3 + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{ONO}_2^+ \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$
$\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$	$\text{NO}_2^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{NH}_3\text{NO}_2^+]$
$\text{NO}_2\text{Cl} + \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons [\text{NH}_3\text{NO}_2^+] + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	$[\text{NH}_3\text{NO}_2^+] \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$
$[\text{NH}_3\text{NO}_2^+] \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$	

Le rôle de l'ammoniac dans la décomposition du nitrate d'ammonium représente un sujet controversé et son comportement ne peut pas être défini *a priori* car il dépend fortement des conditions dans lesquelles il se trouve. En fait, si en tant que base on s'attend à une stabilisation du NA et en effet, on trouve dans la littérature, des papiers qui mentionnent son effet d'inhibiteur du processus de décomposition<sup>68</sup>, dans des conditions de température et pression partielle élevées, la présence d'ammoniac favorise fortement des réactions exothermiques.<sup>69</sup>

Les molécules organiques explosives comme le trinitrotoluène (TNT) font, elles aussi, partie des incompatibilités du nitrate d'ammonium. Largement diffusés dans le secteur des explosifs, les mélanges ammonium nitrate - explosifs organiques nécessitent une attention particulière car, en fonction du rapport entre les composants, leur sensibilité à l'impact peut augmenter de façon inattendue. Il a été démontré, à ce propos, que quand le nitrate d'ammonium est ajouté au TNT pour former l'amatol, la sensibilité à l'impact du mélange devient beaucoup plus grande par



rapport à celle du TNT tout seul.<sup>70</sup> D'autres nitroarènes plus ou moins complexes, comme la 2,4,6-trinitroaniline (picramide ou TNA), le 1,3,5-triaminotrinitrobenzene (TATB) ou l'ortho-nitrotoluène et l'ortho-nitroaniline catalysent, eux aussi, la réaction de décomposition du nitrate d'ammonium à 270°C et seul le nitrobenzène, parmi ces composés nitroorganiques, ne manifeste pas ce type d'effet. Les auteurs de la publication suggèrent comme cause de ce comportement la production du dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) et d'acide nitreux ( $\text{HONO}$ ) pendant la décomposition du nitroarène, susceptibles de déstabiliser le nitrate d'ammonium.<sup>71</sup>

Parmi les molécules organiques sensibles au contact avec le nitrate d'ammonium figure aussi le sucre. Il a été mis en évidence que cette molécule montre, en effet, des caractéristiques permettant d'être un candidat idéal comme combustible alternatif pour les explosifs à base de nitrate d'ammonium (ANCHO).<sup>72</sup> L'usage du sucre pour la production des explosifs n'est cependant pas encore exploité à cause du coût élevé du sucre et de la grande quantité requise. De plus, la vitesse de détonation d'un explosif ANCHO est inférieure (2300 m/s) à celle d'un explosif ANFO (31500 m/s).

Généralement, le nitrate d'ammonium mélangé aux hydrocarbures a une stabilité thermique améliorée mais, dans le cas des huiles minérales (paraffine), un comportement différent se révèle : le mélange huile minérale - nitrate d'ammonium se décompose, en effet, avec une énergie inférieure à celle du nitrate d'ammonium pur.<sup>73</sup> Les mélanges nitrate d'ammonium - huiles minérales, analysés par DSC, montrent deux régions exothermiques : un pic (292°C) avec un maximum à une température inférieure à celle du nitrate d'ammonium pur (304°C) et l'autre, en forme de doublet à 356°C - 387°C. Il a été cependant observé que ce comportement dépend de la concentration en huile minérale : une augmentation de la teneur en huile élève, en effet, la température du premier pic exothermique sans décaler, par contre, le second.

Parmi les incompatibilités connues du nitrate d'ammonium, l'une des plus importantes est certainement celle concernant les espèces chlorées et notamment des sels comme le chlorure d'ammonium, le chlorure de baryum, le chlorure de calcium, le chlorure de sodium et le chlorure de potassium. Une étude expérimentale de calorimétrie différentielle à balayage a été conduite sur ces espèces<sup>74</sup> et les résultats démontrent que l'addition, même d'une petite quantité, de chlorure donne lieu à une diminution significative de la température de décomposition du nitrate d'ammonium pur qui arrive autour de 100°C et à une augmentation de la quantité de chaleur dégagée. De plus, il est intéressant de remarquer que le type de sel chloré n'a presque aucune influence sur la catalyse, ce qui indique que le rôle principal dans le mécanisme est joué par le chlorure. Deux hypothèses ont été faites à ce propos : la première voit le chlorure réagir avec le nitrate d'ammonium pour former  $\text{NH}_4\text{Cl}$  qui procède, à son tour, activement à la suite de la décomposition. La seconde imagine une synergie entre l'acide nitrique et le chlorure et tend à affirmer que la présence de l'acide est essentielle pour la catalyse du chlore. Une autre étude

cinétique sur la décomposition du nitrate d'ammonium en présence du chlorure de sodium<sup>75</sup> propose, plutôt, un mécanisme radicalaire pour la catalyse. Le chlorure serait oxydé par  $\text{NO}_2^+$  ce qui donnerait lieu, selon les auteurs, à une abstraction d'hydrogène sur le  $\text{NH}_4^+$  du nitrate d'ammonium produisant ainsi  $\text{NH}_3^+$  et  $\text{HCl}$ . Une réaction directe entre  $\text{NH}_3^+$  et  $\text{NO}_2$  produirait, avec une barrière d'activation faible, la molécule de nitramide ( $\text{NH}_2\text{NO}_2$ ), précurseur du protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Un chemin alternatif, envisagé dans la publication, suppose une recombinaison des radicaux  $\text{Cl}$  formés qui produit une molécule de chlore. La molécule de chlore, en réagissant avec l'ammoniac, formerait  $\text{N}_2$  et  $\text{HCl}$  à travers des intermédiaires de type chloramine (monochloramine  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ). Enfin, une analyse<sup>76</sup> de l'accident qui s'est produit dans l'usine AZF de Toulouse le 21 Septembre 2001 a mis en évidence un autre rôle possible d'un sel de chlore, le dichloroisocyanurate de sodium (DCCNa). Dans ce contexte, les auteurs envisagent, en effet, une réaction d'hydrolyse entre le sel et une molécule d'eau pour produire l'acide hypochloreux, directement responsable de la catalyse par la formation de monochloramine, dichloramine et trichloramine.

L'effet du soufre sur la décomposition du nitrate d'ammonium a également été très étudié, de façon expérimentale, depuis la moitié des années 1990 en raison d'une reconnaissance de la carence de cet élément dans de nombreux sols des États-Unis qui se traduit par l'ajout du soufre élémentaire dans la composition d'engrais.<sup>77</sup> Les résultats collectés montrent que le soufre baisse la stabilité thermique du nitrate d'ammonium, provoquant un risque d'incendie et d'explosion, mais que cet effet est limité en absence d'un contaminant chloré (comme  $\text{KCl}$ ) ajouté au mélange AN-S. En présence de  $\text{KCl}$ , en fait, l'effet s'amplifie et un premier pic exothermique est visible à 120°C environ.

Le phosphate d'ammonium (*monoammonium phosphate*, MAP et *diammonium phosphate*, DAP) semble avoir lui aussi un effet, bien que plus petit, sur la décomposition du nitrate d'ammonium : une analyse thermique différentielle montre, en fait, que les deux sels baissent la température de décomposition d'environ 30°C.<sup>77</sup>

En ce qui concerne le sulfate d'ammonium, malgré l'accident d'Oppau en 1921, aucune étude ne porte actuellement sur les mécanismes des réactions des mélanges faits entre ce sel et le nitrate d'ammonium et l'incompatibilité éventuelle n'est donc pas encore expliquée. Il est connu, seulement, que l'addition de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  affecte la transition de phase IV-III du nitrate d'ammonium.<sup>78</sup>

Enfin l'urée  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , est une des incompatibilités par excellence du nitrate d'ammonium,<sup>32,79</sup> qui a capté l'intérêt de nombreux chercheurs pour son comportement changeant en fonctions des circonstances dans lesquelles elle se trouve. En effet, si d'un côté on retrouve souvent des informations à propos des explosions concernant des mélanges de nitrate d'ammonium et d'urée, d'un autre côté les deux sont les principales sources d'azote de l'agriculture mondiale et

L'usage du mélange est très courant dans le domaine des fertilisants (UAN) et des explosifs (UN). La principale raison pour laquelle l'urée et le nitrate d'ammonium sont incompatibles dans des mélanges solides vient du fait que le double sel qui se forme par réaction entre les deux est très hygroscopique et, par absorption d'eau atmosphérique ou interne au solide, il peut porter à des conséquences indésirables. Cependant, ces mêmes propriétés de solubilité élevée et de forte hygroscopicité permettent la fabrication de solutions d'UNA, qui sont les engrais liquides les plus populaires, présentant de nombreux avantages.

Des études des mécanismes de décomposition du mélange urée-nitrate (UN) ont été conduites avec pour objectif de comprendre le mécanisme de la réaction d'explosion,<sup>80</sup> comme celle qui a eu lieu pendant le premier attentat au World Trade Center de New York le 26 février 1993. L'urée-nitrate fond à 162°C et analysée par DSC, elle montre un premier pic exothermique à 167°C et un deuxième pic exothermique à 380°C. Néanmoins, il a été constaté qu'elle peut se dégrader complètement après 72 heures à 100°C en un mélange de solides (notamment nitrate d'ammonium, urée et biuret ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ )) et d'espèces gazeuses (acide nitrique, acide isocyanique et ammoniac) et que le mécanisme qui a lieu à basse température (au-dessous de 100°C) est très différent de celui à haute température.<sup>81</sup> Le chemin réactionnel à basse température prévoit une décomposition de l'UN pour former l'acide nitrique et l'urée, qui à son tour se décompose pour produire l'ammoniac et l'acide isocyanique. Une réaction entre l'acide isocyanique et l'urée serait à l'origine de la formation de la biuret, caractérisé par spectroscopie Raman, et une réaction entre l'ammoniac et l'acide nitrique serait à l'origine de la formation du nitrate d'ammonium, détecté par la technique RMN (*Résonance Magnétique Nucléaire*). La dégradation à une température beaucoup plus élevée (360°C) montre, au contraire, une complète décomposition du mélange UN en espèces gazeuses, avec de plus grandes quantités d'ammoniac et la présence de gaz additionnels comme le dioxyde de carbone, l'oxyde nitreux, et l'eau qui n'ont pas été trouvés à 100°C.<sup>82</sup>

Une table d'incompatibilité du nitrate d'ammonium extraite du guide sur la compatibilité des mélanges d'engrais, "Guidance for the compatibility of fertilizer blending materials"<sup>83</sup> est reproduite à la page suivante.

Les données de compatibilité sont présentées en trois catégories :

- substances compatibles (indiquées en vert) pour lesquelles aucun effet indésirable n'est prévu,
- substances ayant une compatibilité limitée (indiquées en jaune) pour lesquelles les mélanges sont permis, mais il peut y avoir un risque de mélange incompatible dans certaines situations,
- substances incompatibles (indiquées en rouge) qui sont celles considérées comme n'étant pas compatibles et, par conséquent, à ne pas mélanger.

Pour la deuxième et la troisième catégorie, l'explication de la catégorisation est donnée par le biais d'un numéro de série dans le cadre de la matrice et pour chaque numéro, une note est

attribuée. Cette table confirme ainsi que le nitrate d'ammonium présente une forte incompatibilité avec l'urée, les fertilisants NPK contenant de l'urée et le soufre élémentaire. Pour ce qui concerne l'urée et les fertilisant NPK à base d'urée, la note explicative indique, sans aller trop loin, que le mélange pourrait avoir des conséquences en matière de sécurité et qu'il deviendra rapidement humide et il absorbera de l'humidité, entraînant la formation de liquide ou d'une suspension. Pour ce qui concerne le soufre, elle indique, plutôt, qu'il est un combustible et qu'il peut réagir avec des nitrates ( $\text{AN}$ ,  $\text{KNO}_3$  et  $\text{NaNO}_3$ ). Parmi les substances ayant une compatibilité limitée, on trouve le nitrate de calcium (en raison du comportement hygroscopique des deux produits), le sulfate d'ammonium (pour la probabilité de détonation du mélange AN/AS), le phosphate de potassium et le chlorure de potassium (pour la possibilité d'une décomposition auto-entretenue) et enfin les engrais NPK à base de nitrate d'ammonium.

Comme on peut le voir, l'état de l'art actuel, bien qu'assez riche d'informations sur les incompatibilités chimiques du nitrate d'ammonium, n'est pas toujours en mesure de fournir une explication du phénomène et il se limite à la description des effets. L'objectif de cette thèse, basée sur la modélisation moléculaire, est de comprendre la chimie cachée derrière ces phénomènes d'incompatibilité pour être en mesure de créer un lien de cause à effet qui permette d'identifier *a priori*, sur la base de la réactivité, les dangers potentiels.

Table 2 Compatibility of various fertilizer materials

**Legend:**

- Compatible (Green)
- Limited compatibility (chemically, physically and/or safety based) (Yellow)
- Incompatible (chemically, physically and/or safety based) (Red)

	AMMONIUM NITRATE	CALCIUM AMMONIUM NITRATE (AN + DOLOMITE/LIMESTONE)	CALCIUM NITRATE (FERTILIZER GRADE)	AMMONIUM SULPHATE NITRATE	POTASSIUM NITRATE/SODIUM NITRATE	AMMONIUM SULPHATE	UREA	ROCK PHOSPHATE	ACIDULATED ROCK PHOSPHATE	SINGLE/TRIPLE SUPER PHOSPHATE	MONOAMMONIUM PHOSPHATE	DIAMMONIUM PHOSPHATE	MONO POTASSIUM PHOSPHATE	POTASSIUM CHLORIDE	POTASSIUM SULPHATE/MAGNESIUM SULPHATE (KIESERITE)	NPK, NP, NK (UREA BASED)	LIMESTONE/DOLOMITE/CALCIUM SULPHATE	SULPHUR (ELEMENTAL)
AMMONIUM NITRATE																		
CALCIUM AMMONIUM NITRATE (AN + DOLOMITE/LIMESTONE)	1																	
CALCIUM NITRATE (FERTILIZER GRADE)	8	2																
AMMONIUM SULPHATE NITRATE	10	10	2															
POTASSIUM NITRATE/SODIUM NITRATE	10	10	2	13														
AMMONIUM SULPHATE	4	4	10	4	12													
UREA	4	4	10	4	12	5												
ROCK PHOSPHATE	4	4	10	4	12	5	16											
ACIDULATED ROCK PHOSPHATE	4	4	10	4	12	5	16	17										
SINGLE/TRIPLE SUPER PHOSPHATE	4	4	10	4	12	5	16	17	19									
MONOAMMONIUM PHOSPHATE	4	4	10	4	12	5	16	17	19	19								
DIAMMONIUM PHOSPHATE	4	4	10	4	12	5	16	17	19	19	18							
MONO POTASSIUM PHOSPHATE	4	4	10	4	12	5	16	17	19	19	18	6						
POTASSIUM CHLORIDE	4	4	10	4	12	5	16	17	19	19	18	6	5					
POTASSIUM SULPHATE/MAGNESIUM SULPHATE (KIESERITE)	4	4	10	4	12	5	16	17	19	19	18	6	5	5				
NPK, NP, NK (UREA BASED)	4	4	10	4	12	5	16	17	19	19	18	6	5	5	4			
LIMESTONE/DOLOMITE/CALCIUM SULPHATE	4	4	10	4	12	5	16	17	19	19	18	6	5	5	4	15		
SULPHUR (ELEMENTAL)	4	4	10	4	12	5	16	17	19	19	18	6	5	5	4	15	7	

Dans l'étude des incompatibilités du nitrate d'ammonium le rôle de l'eau est non négligeable.

En effet l'eau peut également produire des réactions inattendues au contact avec le nitrate d'ammonium.<sup>34</sup>

Les fertilisants à base de nitrate d'ammonium, comme la plupart des engrais, contiennent des sels solubles dans l'eau qui peuvent interagir avec l'humidité présente dans l'atmosphère produisant des effets indésirables. La propriété utilisée comme indicateur du degré d'interaction probable avec l'humidité atmosphérique est l'humidité relative critique, CRH (**Critical Relative Humidity**), évaluée expérimentalement (ou calculée à partir d'une pression de vapeur d'une solution saturée) et publiée dans la littérature.<sup>84</sup> Au-dessus de la valeur CRH, le fertilisant absorbe l'humidité et en-dessous, il ne l'absorbe pas : une grande valeur de CRH est donc une qualité souhaitable car les engrais avec des valeurs élevées de CRH peuvent être manipulés dans des conditions plus humides sans produire de conséquences indésirables. Le CRH du nitrate d'ammonium pur est de 59,4% à 30°C et celui du nitrate d'ammonium commercial est de 55% à 30°C. La différence entre les deux valeurs est due à la présence de petites impuretés (provenant de la source du produit ou des matières premières) qui diminuent la valeur de CRH. Le nitrate d'ammonium se classe parmi les engrais à faible CRH pour lesquels des attentions particulières aux conditions de stockage sont requises : ils doivent être placés dans des sacs résistants (pas en polyéthylène) et bien fermés. Dans le cas des mélanges, comme par exemple entre l'urée et le nitrate d'ammonium, le CRH diminue énormément (18,1%) et les deux matériaux doivent être considérés totalement incompatibles et ne doivent pas être manipulés et stockés ensemble. Afin d'aider à la prévention des effets indésirables, des tables de CRH des substances pures et des mélanges ont été créées.<sup>84</sup>

### **3.4. Accidentologie du nitrate d'ammonium**

Bien que le nitrate d'ammonium pur soit généralement utilisé sans risques, sa formulation commerciale, exposée à la contamination des impuretés, présente des dangers non négligeables comme montrent les 17 accidents recensés sur la base de données ARIA.<sup>13</sup> Au cours des années, en effet, de nombreux accidents concernant le nitrate d'ammonium (Tableau 6) se sont produits causant un nombre important de morts et de blessés.<sup>85,86</sup> L'examen d'accidents catastrophiques survenus lors de transports ou dans des stockages du nitrate d'ammonium montre que la plupart d'entre eux, comme celui de 1921 à Oppau, celui de 2001 à Toulouse et le dernier survenu le 17 avril 2013 à West au Texas, ont fait suite à un incendie qui affectait le nitrate d'ammonium impur ou souillé. Les autres, comme celui de 1921 à Knurów en Pologne, sont dus à un tir à l'explosif ou à la détonation d'un obus lancé dans la masse.

**Tableau 6 : Les accidents majeurs concernant le nitrate d'ammonium -Base de données ARIA<sup>13</sup>**

Année, Lieu	Substances impliquées	Effets
1904 Tessenderloo, Belgique	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Explosion, centaines de morts
1921 Knurów, Pologne	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Détonation, 19 morts
1921 Oppau, Allemagne	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> - (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Explosion, 561 morts, 1900 blessés
1940 Miramas, France	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> - Hydrocarbure	Explosion
1947 Texas City, États-Unis	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> - soufre	Explosion, 581 morts, 3500 blessés
1947 Brest, France	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> - combustibles	Explosion, 26 morts, 100 blessées
1954 Port Soudan, Soudan	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , cellulose	Incendie, explosion du navire
1976 Manfredonia, Italie	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> - caprolactame	Explosion, 150 personnes affectées
1988 Kansas City, États-Unis	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Incendie, 6 morts, 1 blessé
1997 Brasilia, Brésil	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> - Hydrocarbure	Explosion
2000 Aunay-sous-Crecy, France	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> - Substances organiques	Décomposition du nitrate
2001 Toulouse, France	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> - dichloroisocyanurate de sodium	Explosion, 31 morts, plusieurs blessés
2003 Saint-Romain-en-Jarez, France	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Explosion, 26 morts
2004 Mihailesti, Roumanie	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> - engrais azotés	Explosion d'un camion, 18 morts
2009 Bryan, États-Unis	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Feu, 34 personnes hospitalisées
2011 Bovee-sur-Barboure, France	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Feu
2013 West, États-Unis	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> - ?	Explosion, 15 morts, 160 blessés

### 3.5. Objectifs de la thèse

Le contrôle et la réduction du risque accidentel repose sur la pleine compréhension des mécanismes des réactions des substances chimiques utilisées. Les outils utilisés dans la gestion des incompatibilités, décrits dans les paragraphes précédents, ne fournissent pas une analyse exhaustive des phénomènes d'incompatibilité. Ils se concentrent seulement sur la description des conséquences et sur les précautions à prendre, mais ne fournissent pas d'informations sur les origines chimiques du problème. Dans ce contexte, la compréhension et la prédiction de la réactivité entre deux molécules par modélisation moléculaire deviennent les principaux enjeux de ces travaux de thèse. En effet, l'approche théorique appliquée à des problématiques liées au risque industriel s'est déjà révélée un outil prometteur pour ce type d'analyse<sup>87,88,89</sup> en montrant des résultats satisfaisants également dans le cadre d'autres thèses préalablement effectuées en partenariat entre l'Ineris et Chimie ParisTech. Ces travaux portaient sur le développement de modèles QSPR pour la prédiction des propriétés physico-chimiques des substances<sup>90</sup> ou des propriétés d'explosibilité des composés nitroaromatiques<sup>91</sup> et sur la modélisation moléculaire et cinétique du processus de peroxydation de composés organiques.<sup>92</sup>

Dans le cadre de cette thèse, l'attention sera portée sur le nitrate d'ammonium pur et en mélanges en raison de sa grande utilisation dans l'industrie, de nombreux accidents survenus (notamment celui de Toulouse en 2001) et de son profil réactionnel très complexe et scientifiquement très stimulant.

Une approche théorique sera couplée aux méthodes classiques pour l'étude des incompatibilités chimiques afin d'obtenir des informations complémentaires aux outils normalement utilisés dans le cadre de la maîtrise du risque industriel, décrits dans ce chapitre. En fait, la modélisation moléculaire permet d'aller plus loin de la simple observation d'un phénomène parce que, grâce à l'identification des chemins réactionnels et des intermédiaires de réaction, elle mène à la clarification des mécanismes de réaction et, ainsi, à une compréhension plus profonde de la nature chimique des phénomènes d'incompatibilité. Dans ce travail de thèse, le but est de comprendre la réactivité du NA et de certains de ses principaux systèmes d'incompatibilité (nitrate d'ammonium - sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique, nitrate d'ammonium - nitrite de sodium, [...]), d'identifier les chemins réactionnels en jeu, d'évaluer les énergies associées aux réactions identifiées et leurs constantes cinétiques afin de pouvoir faire une analyse détaillée de la cause de l'incompatibilité entre deux substances. L'objectif final est d'envisager des méthodes prédictives permettant d'aller au-delà de la simple utilisation des tables et logiciels d'incompatibilité, dans la maîtrise des risques dus au phénomène d'incompatibilité chimique.





# Chapitre 2 : Rappels théoriques

---

Ce chapitre contient un bref rappel théorique des méthodes utilisées dans le cadre de cette thèse.<sup>93,94</sup> Dans un premier temps, une introduction générale sur la chimie quantique ainsi qu'une courte présentation des différentes méthodes *ab initio* utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger, seront réalisées. Elles seront suivies d'une description plus détaillée de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), méthode utilisée dans ces travaux. Ensuite, le problème cinétique sera discuté par le biais de la théorie de l'état de transition, conventionnelle et variationnelle.<sup>95</sup>

## 1. Le problème électronique

Dans le cadre de la chimie quantique, décrire les propriétés des systèmes macroscopiques revient à résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

avec  $\hat{H}$  opérateur Hamiltonien,  $\Psi$  fonction d'onde et  $E$  énergie du système.

Le problème de cette équation est qu'elle peut être résolue de façon exacte uniquement pour des systèmes simples à un seul électron. Afin de pouvoir étudier des systèmes polyélectroniques, des méthodes approximées pour sa résolution ont été conçues à partir du début du XX<sup>ème</sup> siècle.

Deux grands types de méthodes de calcul peuvent être distinguées : les méthodes semi-empiriques et les méthodes dites *ab initio*. Alors que dans le premier cas, les calculs sont réalisés en prenant en compte un nombre plus ou moins important de paramètres expérimentaux, dans le deuxième cas, les calculs sont effectués directement, sans aucun *a priori*.

Parmi les méthodes dites *ab initio*, la première tentative visant à résoudre directement l'équation de Schrödinger est la méthode Hartree-Fock (HF). Cette méthode se base sur l'utilisation de la fonction d'onde mais, bien qu'elle donne des résultats satisfaisants dans de nombreux cas et qu'elle approche d'une façon discrète l'énergie exacte du système, ses limites, dont notamment la non prise en compte de la corrélation électronique (dont on discutera dans la suite de ce chapitre) ont conduit au développement de deux nouvelles familles de méthodes : les méthodes post Hartree-Fock et les approches basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Les méthodes post HF sont, elles aussi, basées sur la fonction d'onde, mais la prise en compte de la corrélation électronique permet de mieux approximer l'énergie du système.

La méthode de la Théorie de la Densité de la Fonctionnelle, contrairement aux méthodes précédentes, se base sur le principe qu'un observable, la densité électronique, peut être utilisée pour décrire le système. Cette méthode, considérée comme la plus efficace pour le traitement de systèmes multiélectroniques réels, est celle qui a été principalement utilisée pour les calculs effectués dans ces travaux de thèse.

## 2. L'équation de Schrödinger

Pour un système de  $N$  noyaux et  $n$  électrons, l'opérateur Hamiltonien  $\hat{H}$  non-relativiste et indépendant du temps s'écrit comme la somme d'un terme d'énergie cinétique  $\hat{T}$  et d'un terme d'énergie potentielle  $\hat{V}$  :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.2)$$

dans laquelle

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \hat{T}_e + \hat{T}_N = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{I=1}^N \frac{-\hbar}{2M_I} \nabla_I^2, \\ \hat{V} &= \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} = \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{q_i Q_I}{4\pi\epsilon_0 r_{Ii}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J>I}^N \frac{Q_I Q_J}{4\pi\epsilon_0 R_{IJ}} \end{aligned} \quad (2.3)$$

où  $i$  et  $j$  ( $I$  et  $J$ ) sont les indices des électrons (noyaux),  $q$  et  $m$  ( $Q$  et  $M$ ) la charge et la masse d'un électron (noyau),  $r$  ( $R$ ) la distance électron-électron (noyau-noyau),  $\hbar$  la constante de Planck divisée par  $2\pi$  et  $\nabla^2$  l'opérateur Laplacien.

En unités atomiques ( $m_e = 1$ ,  $\hbar = 1$ ,  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$ ), l'Hamiltonien total du système s'écrit :

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (2.4)$$

le premier terme représente l'opérateur énergie cinétique des électrons ( $\hat{T}_e$ ), le deuxième terme représente l'opérateur énergie cinétique des noyaux ( $\hat{T}_N$ ), le troisième terme représente l'interaction électrostatique attractive entre noyaux et électrons ( $\hat{V}_{Ne}$ ) et le quatrième et le cinquième termes représentent, respectivement, la répulsion électrons-électrons ( $\hat{V}_{ee}$ ) et la répulsion noyaux-noyaux ( $\hat{V}_{NN}$ ).

Puisque les noyaux sont au moins 1836 fois plus lourds que les électrons, on peut raisonnablement supposer que les noyaux sont fixes par rapport au déplacement des électrons. Ainsi, avec une bonne approximation, on peut découpler les mouvements des électrons de celui

des noyaux et considérer que les électrons d'une molécule se déplacent dans un potentiel statique généré par les noyaux (qui sont eux même affectés par un potentiel moyen généré par les électrons). Dans le cadre de cette approximation, dite *approximation de Born-Oppenheimer*,<sup>96</sup> le deuxième terme de l'équation (2.4), l'énergie cinétique des noyaux, peut être négligé et le dernier terme, celui qui représente la répulsion noyaux-noyaux, peut être considéré comme une constante additive. Les trois termes restants dans l'équation (2.4) composent l'Hamiltonien électronique qui décrit le mouvement des  $n$  électrons dans le domaine de  $N$  charges ponctuelles.

$$\hat{H}_{elec} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

La solution de l'équation de Schrödinger impliquant l'Hamiltonien électronique

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (2.6)$$

donne la fonction d'onde électronique  $\Psi_{el}$  du système qui dépend à la fois des variables  $\vec{r}_i$ , coordonnées électroniques, et des paramètres  $\vec{r}_I$ , coordonnées nucléaires.

$$\Psi_{elec} = \Psi_{elec}(\vec{r}_i, \vec{r}_I) \quad (2.7)$$

ainsi que l'énergie électronique du système  $E_{elec}$ .

L'énergie totale du système doit aussi inclure la répulsion nucléaire constante, et s'exprime donc comme :

$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J>I}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (2.8)$$

L'Hamiltonien électronique (équation 2.5) peut se reformuler comme la somme d'opérateurs mono ( $\hat{h}_1$ ) et bi-électroniques ( $\hat{h}_{12}$ ) :

$$\hat{H}_{elec} = - \sum_i^n \hat{h}_1(i) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \hat{h}_{12}(i, j) \quad (2.9)$$

$\hat{h}_1$  agit sur un seul électron, décrivant le mouvement du  $i$ -ème électron ainsi que son interaction attractive avec le noyau

$$\hat{h}_1 = - \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{r_{Ii}} \quad (2.10)$$

et  $\hat{h}_{12}$  représente la répulsion en termes coulombiens classiques entre deux électrons

$$\hat{h}_{12} = \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.11)$$

À cause de la présence du terme bi-électronique  $\hat{h}_{12}$ , l'équation de Schrödinger peut être résolue analytiquement uniquement pour un système à un seul électron. Afin de pouvoir étudier des systèmes polyélectroniques, des approximations de l'équation de Schrödinger sont nécessaires.

## 2.1. L'approximation orbitalaire et fonctions de base

Avant d'analyser la forme de la fonction d'onde multiélectronique, quelques précisions nécessaires quant à la forme des fonctions d'onde décrivant chaque électron : les orbitales.

L'Hamiltonien électronique, dans sa définition non relativiste, dépend uniquement des coordonnées spatiales des électrons ( $\vec{r}_i$ ) et la fonction d'onde qui en résulte est appelée orbitale spatiale,  $\varphi_i(\vec{r}_i)$ .

Elle décrit la distribution spatiale d'un électron qui doit être telle que  $\int |\varphi_i(\vec{r}_i)|^2 dr$  soit égale à la probabilité de trouver la particule dans le volume  $dr$ .

Les orbitales spatiales sont choisies orthonormées :

$$\int \varphi_i^*(\vec{r}_i) \varphi_j(\vec{r}_i) dr = \delta_{ij} \quad (2.12)$$

où  $\delta_{ij}$  est le delta de Kronecker qui est égal à 1 si  $i=j$  et égal à 0 si  $i \neq j$ .

Afin de compléter la description d'un électron, il est nécessaire de spécifier aussi son spin ( $\omega_i$ ) qui caractérise son moment angulaire intrinsèque. Pour cela, deux fonctions de spin  $\alpha(\omega)$  et  $\beta(\omega)$ , correspondants aux deux états de spin possibles pour chaque électron (spin up  $\uparrow$  et spin down  $\downarrow$ ), sont définies.

Ces fonctions sont également orthonormées :

$$\begin{aligned} \int \alpha^*(\omega) \alpha(\omega) d\omega &= \int \beta^*(\omega) \beta(\omega) d\omega = 1 \\ \int \alpha^*(\omega) \beta(\omega) d\omega &= \int \beta^*(\omega) \alpha(\omega) d\omega = 0 \end{aligned} \quad (2.13)$$

En utilisant ce formalisme, un électron est décrit par trois coordonnées spatiales  $r$  et par une coordonnée de spin  $\omega$ . On note ces quatre coordonnées collectivement par  $x$  :

$$x = \{\vec{r}_i, \omega_i\} \quad (2.14)$$

La fonction d'onde qui décrit à la fois la distribution spatiale et le spin de l'électron est appelée spin-orbitale,  $\phi_i(x_i)$ . Pour chaque orbitale spatiale, deux spin-orbitales peuvent être obtenues :

$$\phi_i(x_i) = \begin{cases} \varphi_i(\vec{r}_i)\alpha(\omega) \\ \varphi_i(\vec{r}_i)\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.15)$$

Suivant l'approche LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), dans le cas d'un système polyatomique, la partie spatiale d'une spin-orbitale  $\varphi_i(\vec{r}_i)$  nommée orbitale spatiale ou orbitale moléculaire (OM) peut être développée en termes de fonctions de base  $\chi_\mu$  centrées sur chaque atome, ces dernières étant appelées orbitales atomiques (OA) par simplification.

$$\varphi_i = \sum_{\mu}^m c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (2.16)$$

Les coefficients  $c_{\mu i}$  sont les coefficients de développement des orbitales moléculaires sur les fonctions de base  $\chi_\mu$ . Il s'agit d'une approximation car les orbitales moléculaires sont ainsi représentées par un nombre fini de fonctions de base alors qu'une formulation exacte des orbitales nécessiterait un nombre infini de ces fonctions, c'est-à-dire l'utilisation d'une base complète.

Deux propositions de jeu de base existent : les fonctions de Slater (*Slater Type Orbitals*, STO) et les fonctions gaussiennes (*Gaussian Type Orbitals*, GTO) qui pour une fonction 1s normalisée pour l'atome d'hydrogène ont la forme suivante :

$$\chi_{1s}^{STO}(\zeta, r) = (\zeta^3/\pi)^{1/2} e^{-\zeta r} \quad (2.17)$$

$$\chi_{1s}^{GTO}(\alpha, r) = 4 e^{-\alpha r^2} \quad (2.18)$$

Le choix du jeu de fonctions de bases (et de la méthode de calcul) constitue le niveau de théorie utilisé et il est fondamental pour définir la qualité du calcul.

Les fonctions de Slater sont adaptées à la physique du système et décrivent bien les orbitales atomiques au voisinage du noyau, mais elles ne simplifient pas le calcul des intégrales. Les fonctions gaussiennes, au contraire, facilitent le calcul des intégrales (les produits de deux gaussiennes est une nouvelle gaussienne), mais fournissent une moins bonne représentation du comportement électronique aux alentours des noyaux. Pour résoudre ce problème, le comportement de la fonction de Slater peut être reproduit avec une combinaison linéaire de GTOs. Quand une fonction de base est définie comme une combinaison linéaire des gaussiennes, elle est dite *contractée* et les gaussiennes individuelles, à partir desquelles elle est formée, sont appelées *primitives*. Dans le cadre du travail de thèse, et suite à un benchmarck détaillé dans le Chapitre 3, la fonction gaussienne contractée triple- $\zeta$ , 6-311+G(2d,2p), a été utilisée. Il s'agit d'un jeu de base issu de la famille des fonctions de Pople<sup>97,98</sup> dans laquelle les orbitales de cœur sont décrites par une contraction de six primitives GTO, et les orbitales de valences sont décrites par trois contractions, composées par 3, 1 et 1 primitives respectivement. Des fonctions de

polarisations (2p sur l'hydrogène et 2d sur les atomes de la deuxième rangée) et des fonctions diffusées (sur les atomes lourds de la molécule) ont également été ajoutées pour décrire des interactions inter et intra moléculaires (comme la liaison hydrogène) ou pour mieux décrire les paires libres pour des systèmes ayant une densité électronique très diffuse (cas des anions).

## 2.2. Le produit de Hartree et le déterminant de Slater

Pour revenir à la forme de la fonction d'onde multiélectronique  $\Psi$  (1,2,3,..., N), sa première approximation a été proposée par Hartree<sup>99</sup> sous la forme d'un produit de  $n$  spin-orbitales, le produit de Hartree ( $\Psi^{\text{HP}}$ ) :

$$\Psi^{\text{HP}} = \phi_1(x_1) \phi_2(x_2) \dots \phi_N(x_N) \quad (2.19)$$

Dans le produit de Hartree, la distribution de probabilité de  $N$  électrons est égale au produit de la distribution de probabilité des spin-orbitales :

$$|\Psi^{\text{HP}}(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_1 \dots dx_N = |\phi_1(x_1)|^2 dx_1 \dots |\phi_N(x_N)|^2 dx_N \quad (2.20)$$

donc la probabilité de trouver l'électron 1 en un point précis de l'espace est indépendante de la position de l'électron 2. Les électrons sont considérés comme étant indépendants et il n'y a pas de corrélation entre les mouvements des électrons.

De plus, ce produit ne satisfait pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde, imposé par le principe d'exclusion de Pauli, selon lequel deux électrons ne peuvent pas être caractérisés par la même série de nombres quantiques. Une fonction d'onde multiélectronique doit, donc, changer de signe lors de la permutation de deux électrons. L'exigence d'antisymétrie est respectée seulement si l'on écrit la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi^{\text{SD}}(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_i(x_1) & \phi_j(x_1) & \dots & \phi_k(x_1) \\ \phi_i(x_2) & \phi_j(x_2) & \dots & \phi_k(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_i(x_N) & \phi_j(x_N) & \dots & \phi_k(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.21)$$

où  $(N!)^{-1/2}$  est le facteur de normalisation.

Les lignes du déterminant de Slater représentent les électrons (première ligne  $x_1$ , deuxième ligne  $x_2$ , ...) tandis que les colonnes représentent les spin-orbitales (première colonne  $\phi_i$ , deuxième colonne  $\phi_j$ , ...). Permuter les coordonnées des deux électrons correspond à échanger deux lignes du déterminant de Slater, qui change le signe du déterminant et avoir deux électrons qui occupent la même spin-orbitale correspond à avoir deux colonnes du déterminant égales, qui rendent le déterminant égal à zéro. Le déterminant de Slater répond donc à l'exigence

d'antisymétrie du système et il empêche l'occupation de la même spin-orbitale par plus d'un électron (principe d'exclusion de Pauli). La diagonale principale du déterminant de Slater est le produit de Hartree, et on peut voir le déterminant de Slater comme le résultat de l'application d'un opérateur d'antisymétrisation sur un produit de fonctions monoélectroniques. Le déterminant de Slater intègre la *corrélacion d'échange*, ce qui signifie que le mouvement de deux électrons à spin parallèle est corrélé. Puisque le mouvement des électrons à spin opposé reste non corrélé, les fonctions d'onde non corrélées sont appelées aussi *fonctions monodéterminantales*. Dans certaines méthodes *ab initio*, comme la méthode Hartree-Fock, la fonction d'onde multiélectronique pour l'état fondamental du système est approximée d'une façon monodéterminantale avec un seul déterminant de Slater.

### 3. La méthode Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock est la première méthode *ab initio* à être développée.

Elle consiste en l'application du principe variationnel qui permet de définir un critère pour évaluer la qualité d'une fonction d'onde approximée.

Le principe variationnel se base sur le *théorème variationnel* qui affirme que :

$$\frac{\int \tilde{\Psi}^* H \tilde{\Psi} dx}{\int \tilde{\Psi}^* \tilde{\Psi} dx} = E[\Psi] \geq E_0 ; \quad E_0 = \frac{\int \Psi_0^* H \Psi_0 dx}{\int \Psi_0^* \Psi_0 dx} \quad (2.22)$$

où  $E_0$  est l'énergie de l'état fondamental, obtenue comme valeur moyenne de l'opérateur hamiltonien, calculée par rapport à la fonction d'onde exacte  $\Psi_0$ .

Le principe variationnel établit que si une fonction d'onde exacte  $\Psi_0$  est substituée par une fonction d'onde approximée  $\tilde{\Psi}$ , la valeur moyenne de la variable  $E$  obtenue est supérieure ou égale à l'énergie de l'état fondamental obtenue à partir de la fonction d'onde exacte.

Ainsi, la qualité d'une fonction d'onde peut être caractérisée par son énergie : la meilleure fonction d'onde est celle qui fournit la plus basse énergie possible.

Par conséquent, suivant l'approche variationnelle, afin d'atteindre la meilleure approximation possible de la fonction d'onde multiélectronique, il faut faire varier systématiquement les spin-orbitales, qui constituent le déterminant de Slater, pour trouver celles qui minimisent l'énergie :

$$\frac{\partial E^{HF}}{\partial \phi_i} = 0 \quad (2.23)$$



### 3.1. Les équations d'Hartree-Fock

Dans un système moléculaire où des électrons à spin opposés occupent par paire les spin-orbitales, on définit une fonction d'onde dite avec *contrainte de spin* (*restricted Hartree-Fock*, *RHF*).

Pour obtenir la meilleure fonction d'onde au sens variationnel, il est convenable d'exprimer l'énergie en termes de spin-orbitales :

$$E^{HF} [\Phi_i] = \langle \Phi_i | \hat{H}_{elec} | \Phi_i \rangle = \sum_{i=1}^n h_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n (J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (2.24)$$

En gardant à l'esprit que  $J_{ii} = K_{ii}$  pour compenser l'interaction d'un électron avec lui même, on peut écrire :

$$E^{HF} [\Phi_i] = \langle \Phi_i | \hat{H}_{elec} | \Phi_i \rangle = \sum_{i=1}^n h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (2.25)$$

où le premier terme est *l'intégrale de coeur* qui contient les informations sur la partie cinétique et l'attraction noyau-électron  $i$ , le deuxième terme est *l'intégrale de Coulomb* qui représente la répulsion classique entre deux distributions de charge, celle de l'électron  $i$  et celle de l'électron  $j$  et le troisième terme est *l'intégrale d'échange* qui résulte de la nature antisymétrique du déterminant de Slater. Le dernier terme représente l'interaction noyau-noyau (constant pour l'approximation de Born-Oppenheimer) :

$$\hat{h}_i |\Phi_i(i)\rangle = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{l=1}^n \sum_{l=1}^N \frac{Z_l}{r_{il}} |\Phi_i(i)\rangle \quad (2.26)$$

$$\hat{J}_j |\Phi_i(i)\rangle = \left\langle \Phi_j(j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi_j(j) \right\rangle |\Phi_i(i)\rangle \quad (2.27)$$

$$\hat{K}_j |\Phi_i(i)\rangle = \left\langle \Phi_j(j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi_i(j) \right\rangle |\Phi_j(j)\rangle \quad (2.28)$$

À partir de cette expression, on peut écrire *l'opérateur de Fock* :

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_j^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (2.29)$$

qui est un opérateur monoélectronique, décrivant le mouvement d'un électron dans le champ moyen des  $N-1$  autres électrons.

La condition de minimum d'énergie par rapport aux spin-orbitales, sous contrainte d'orthonormalité, est obtenue avec la résolution d'un jeu de  $N$  équations aux valeurs propres, les *équations d'Hartree-Fock* :

$$\hat{F}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (2.30)$$

où  $\varepsilon_i$  représente l'énergie des spin-orbitales.

La résolution numérique directe des équations de Hartree-Fock est impossible pour des molécules, il est nécessaire d'introduire l'approximation LCAO, *Linear Combination of Atomic Orbitals* et de résoudre un jeu d'équations matricielles.

$$\hat{F}_i \sum_{\mu}^m c_{\mu i} \chi_{\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu}^m c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (2.31)$$

Si on multiplie à droite et à gauche par  $\chi_{\mu}^*$ , on obtient la forme matricielle de l'équation précédente :

$$\sum_{\nu=1}^m F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^m S_{\mu\nu} c_{\nu i} \quad (2.32)$$

où  $F_{\mu\nu}$  représente la matrice de Fock et  $S_{\mu\nu}$  représente la matrice de recouvrement.

Pour contrainte d'orthonormalité on a :

$$\begin{aligned} \sum_{\nu=1}^m (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} &= 0 \\ \sum_{\mu=1}^m \sum_{\nu=1}^m c_{\mu i}^* S_{\mu\nu} c_{\nu j} &= \delta_{ij} \end{aligned} \quad (2.33)$$

En forme matricielle, les équations de Roothaan-Hall<sup>100</sup> sont obtenues :

$$\begin{cases} FC = SC\varepsilon \\ C^T SC = I \end{cases} \quad (2.34)$$

Étant donné que l'opérateur de Fock dépend de spin-orbitales à travers  $\hat{J}_j$  et  $\hat{K}_j$ , les équations d'Hartree-Fock-Roothaan doivent être résolues d'une façon itérative, par la procédure du *champ autocohérent* (Self Consistent Force Field, SCF).

À partir d'une géométrie initiale, un jeu de fonctions de base est établi et une estimation de la matrice du produit des coefficients  $c_{\nu i}$ , dite *matrice densité* est réalisée : elle permet de construire l'opérateur de Fock et la matrice de Fock. Ces données permettent de résoudre les équations de Hartree-Fock-Roothaan et d'obtenir les valeurs de C et  $\varepsilon$  qui permettent, à leur tour, de calculer une nouvelle *matrice densité* et l'énergie électronique HF du système. Sur ces deux paramètres un contrôle de convergence est effectué, et si la convergence souhaitée n'est pas atteinte, un nouveau cycle SCF débute.

### 3.2. Types de calcul Hartree-Fock

Pour les systèmes ayant un nombre pair d'électrons possédant des spins opposés, dits à *couches fermées*, la fonction d'onde est obtenue avec la méthode *restricted Hartree-Fock* (RHF). Cette méthode implique l'utilisation d'un seul déterminant et il impose la contrainte d'utiliser la même orbitale spatiale pour l'électron  $\alpha$  et pour l'électron  $\beta$ .

Pour les systèmes dits à *couches ouvertes*, la fonction d'onde peut être obtenue avec la méthode *restricted open Hartree-Fock* (ROHF) ou *unrestricted Hartree-Fock* (UHF).

L'approche ROHF se sert d'un seul déterminant construit à partir de l'idée de partager les électrons en deux parties : une partie à couche fermée où les électrons ayant des spins opposés occupent la même orbitale spatiale et une seconde partie, à couches ouvertes, destinée aux électrons non appariés. L'avantage de cette méthode est que la fonction d'onde ainsi obtenue est fonction propre de l'opérateur de spin  $S^2$ , mais l'inconvénient est que la contrainte de spin mène à une augmentation de l'énergie variationnelle.

L'approche UHF est la méthode qui permet la plus grande flexibilité dans la description du système, puisqu'elle permet de décrire les états de doublets, les états de triplets et elle est également appropriée pour décrire des molécules qui se dissocient en formant des atomes à couches ouvertes.

Elle utilise deux jeux d'orbitales spatiales différents, un pour les électrons ayant un spin  $\alpha$  et l'autre pour les électrons ayant un spin  $\beta$ . Dans cette méthode, la fonction d'onde est donc constituée par deux déterminants, et elle n'est plus fonction propre de l'opérateur de spin  $\langle S^2 \rangle$ ,  $\langle S^2 \rangle = S(S+1)$ . Cela peut se traduire par le fait que la fonction d'onde soit contaminée par des états de spin différents et à plus haute énergie, *contamination de spin*. En fonction de la contamination, la valeur de  $\langle S^2 \rangle$  s'éloigne plus ou moins de  $\langle S^2 \rangle = \frac{3}{4}$ , qui est celle obtenue pour une fonction de doublet pure. Aucune approche ne permet de résoudre ce problème *a priori*, cependant des corrections *a posteriori* sur l'énergie peuvent être apportées.

Pour déterminer si une méthode monodéterminantale est appropriée au système traité, un calcul de diagnostic  $T_1$  peut être réalisé.<sup>101</sup>  $T_1$  est la norme euclidienne de  $t_1$ , amplitude de la fonction d'onde à clusters couplés, normalisée par le nombre d'électrons inclus dans la procédure de corrélation :

$$T_1 = \frac{\|t_1\|}{N_{\text{elec}}^{1/2}} \quad (2.35)$$

Normalement, une valeur  $T_1 > 0,02$  indique la nécessité d'une méthode multidéterminantale,<sup>101</sup> cependant, des valeurs jusqu'à 0,05 peuvent être obtenues pour des radicaux,<sup>102,103</sup> et une

fourchette de valeurs entre 0,02 et 0,03 peut être considérée comme étant encore acceptable.<sup>104,105</sup>

### 3.3. Les limites de la méthode Hartree-Fock

Bien qu'elle donne des résultats satisfaisants dans de nombreux cas, la méthode HF présente des limites : elle fournit une énergie ( $E_{HF}$ ) qui est toujours supérieure à l'énergie exacte ( $E_0$ ).

Cela est dû au fait que la fonction d'onde HF, qui n'est pas une fonction d'onde exacte puisqu'elle est constituée d'un seul déterminant de Slater, décrit un système à N électrons non interagissant, où un électron ressent un champ moyen des autres.

L'énergie de corrélation est définie comme la différence entre l'énergie exacte et l'énergie calculée en HF.

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (2.36)$$

L'énergie de corrélation comprend deux contributions différentes : la *corrélation dynamique* due aux interactions instantanées entre deux électrons à spin opposé et la *corrélation statique* due au fait que pour certains systèmes, plusieurs configurations très proches en énergie sont possibles et un seul déterminant de Slater n'est pas une représentation satisfaisante du système.

Afin de prendre en compte la corrélation électronique, d'autres méthodes différentes, dites *post Hartree-Fock*, ont été développées. Parmi ces méthodes, on peut nommer la CI (*Configuration Interaction*), la MBPT (*Many Body Perturbation Theory*) et le CC (*Coupled Cluster*). Ces deux dernières seront présentées dans la suite du chapitre.

## 4. La méthode des perturbations Møller Plesset

L'idée à la base de la théorie des perturbations Møller Plesset est de considérer la corrélation électronique comme une perturbation de la fonction d'onde non perturbée (fonction d'onde Hartree Fock). Cette méthode est basée sur la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger dans laquelle une petite perturbation  $\hat{H}'$  est ajoutée à l'opérateur non perturbé  $\hat{H}^0$  afin d'obtenir un opérateur total  $\hat{H}$  :

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}' \quad (2.37)$$

où  $\lambda$  est un paramètre qui détermine la force de la perturbation et qui peut varier entre 0 et 1. Quand la perturbation augmente de 0 à une valeur finie, l'énergie et la fonction d'onde doivent se modifier de manière continue et elles peuvent s'écrire comme un développement de Taylor en fonction du paramètre  $\lambda$  :

$$E_k = \lambda^0 E_k^{(0)} + \lambda^1 E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots = E_k^{(0)} + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j E_k^{(j)} \quad (2.38)$$

$$\Psi_k = \lambda^0 \Psi_k^{(0)} + \lambda^1 \Psi_k^{(1)} + \lambda^2 \Psi_k^{(2)} + \dots = \Psi_k^{(0)} + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j \Psi_k^{(j)} \quad (2.39)$$

L'expression de l'équation de Schrödinger pour le k-ème état perturbatif devient :

$$(\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}') (\Psi_k^{(0)} + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j \Psi_k^{(j)}) = (E_k^{(0)} + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j E_k^{(j)}) (\Psi_k^{(0)} + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j \Psi_k^{(j)}) \quad (2.40)$$

avec

$$\hat{H}^0 = \sum_{i=1}^N \hat{F}(i) \quad (2.41)$$

et

$$\hat{H}' = \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N \sum_j^N \left( \hat{J}_{ij} - \frac{1}{2} \hat{K}_{ij} \right) \quad (2.42)$$

où  $\hat{F}(i)$  est l'opérateur de Fock,  $\hat{J}$  est l'opérateur de Coulomb et  $\hat{K}$  est l'opérateur d'échange.

Avec cet hamiltonien l'énergie d'ordre zéro n'est que la somme des énergies des orbitales-moléculaires :

$$E^{(0)} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (2.43)$$

et l'énergie de correction au premier ordre est égale à l'énergie Hartree-Fock :

$$E^{(0)} + E_k^{(1)} = \langle \Psi_k^{(0)} | \hat{H}^0 | \Psi_k^{(0)} \rangle + \langle \Psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_k^{(0)} \rangle = \langle \Psi_k^{(0)} | \hat{H}^0 + \hat{H}' | \Psi_k^{(0)} \rangle = \langle \Psi_k^{(0)} | \hat{H} | \Psi_k^{(0)} \rangle = E_{\text{HF}} \quad (2.44)$$

Le développement par perturbation au premier ordre permet uniquement de retrouver l'énergie Hartree-Fock. Pour obtenir des améliorations par rapport à cette méthode, il faut développer l'énergie au moins jusqu'à l'ordre deux. D'après la formule générale :

$$E_k^{(n)} = \langle \Psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_k^{(n-1)} \rangle \quad (2.45)$$

afin d'obtenir l'énergie au deuxième ordre de perturbation on a besoin de la fonction d'onde à l'ordre un,  $\Psi_k^{(1)}$  :

$$E_k^{(2)} = \langle \Psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \Psi_k^{(1)} \rangle \quad (2.46)$$

Cette fonction sera développée en fonction des déterminants de Slater excités et d'après les règles de Slater-Condon, seuls les déterminants qui diffèrent au plus de deux spin orbitales par rapport au déterminant Hartree-Fock seront non nuls. De plus, le théorème de Brillouin impose que les éléments de matrice  $\langle \phi_i^a | \hat{H}' | \Psi^{\text{HF}} \rangle$  soient nuls. La fonction d'onde d'ordre 1 est ainsi une combinaison linéaire de toutes les configurations doublement excitées  $\phi_{ij}^{ab}$ .

L'énergie Møller Plesset au deuxième ordre devient :

$$E^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{i,j} \sum_{a,b} \frac{\langle ij || ab \rangle^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (2.47)$$

La théorie des perturbations Møller Plesset au deuxième ordre, MP2,<sup>106</sup> représente le moyen le plus populaire pour intégrer une partie de l'énergie de corrélation dans les calculs de mécanique quantique. Parmi toutes les méthodes post-HF elle est celle qui assure un des meilleurs compromis entre la précision et le temps de calcul, mais comme c'est une théorie non variationnelle, des énergies inférieures à l'énergie exacte peuvent être obtenues.

## 5. La méthode des clusters couplés

La méthode des clusters couplés a été initialement développée par Fritz Coester et Hermann Kümmel<sup>107</sup> dans les années 1950 pour étudier les phénomènes de la physique nucléaire, mais elle est devenue plus fréquemment utilisée lorsque, en 1966, J. Čížek et J. Paldus,<sup>108,109</sup> ont appliqué la méthode à la chimie calculatoire avec le but d'inclure la corrélation électronique dans l'étude des systèmes chimiques.

La fonction d'onde de la théorie des clusters couplés est écrite comme un *ansatz* exponentiel :

$$\Psi_{\text{CC}} = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (2.48)$$

où  $\Psi_{\text{CC}}$  est la fonction d'onde cluster couplé,  $\hat{T}$  est l'opérateur excitation qui, lorsqu'il agit sur  $\Phi_0$  produit une combinaison linéaire des déterminants excités de la fonction d'onde de référence et  $\Phi_0$  est la fonction d'onde de référence qui normalement est la fonction d'onde Hartree-Fock. L'opérateur excitation est défini comme :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_n \quad (2.49)$$

où  $n$  est le nombre total d'électrons, et les différents opérateurs  $\hat{T}$  génèrent tous les déterminants possibles ayant  $i$  excitations à partir de la référence, comme par exemple :

$$\hat{T}_2 = \sum_{i < j}^{\text{occ}} \sum_{a < b}^{\text{virt}} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (2.50)$$

où les coefficients  $t_i^a$ ,  $t_{ij}^{ab}$ , ... sont appelés *amplitudes* et sont le cœur de la méthode des clusters couplés, car il faut les calculer pour pouvoir construire la fonction d'onde  $\Psi_{CC}$ .

L'opérateur exponentiel peut être développé comme une série de Taylor :

$$e^{\hat{T}} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^N}{N!} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2!} \hat{T}^2 + \frac{1}{3!} \hat{T}^3 + \frac{1}{4!} \hat{T}^4 + \dots \quad (2.51)$$

et donc il peut être écrit comme :

$$e^{\hat{T}} = 1 + (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots) + (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots)^2 + (\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots)^3 + \dots \quad (2.52)$$

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T}_1 + \left( \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left( \hat{T}_3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) + \left( \hat{T}_4 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \hat{T}_2 + \hat{T}_1 \hat{T}_3 + \frac{1}{24} \hat{T}_1^4 \right) + \dots \quad (2.53)$$

Dans l'équation 2.53, on peut voir qu'il y a une seule façon pour créer une simple excitation, mais deux façons de générer des excitation doubles (une double excitation pure,  $\hat{T}_2$ , ou, deux excitations simples successives,  $\hat{T}_1 \hat{T}_1$ ), trois façons de générer des excitations triples ... .

L'avantage de l'utilisation d'une expression exponentielle vient de la possibilité de pouvoir tronquer l'expansion en série de Taylor à l'approximation que l'on veut faire, ce qui est important pour garantir l'extensivité de taille de la solution.

Pour déterminer les amplitudes, qui sont le cœur de la méthode CC, on part de l'équation de Schrödinger électronique où on approxime la fonction d'onde exacte par la fonction d'onde à clusters couplés :

$$\hat{H} e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle = E e^{\hat{T}} |\Phi_0\rangle \quad (2.54)$$

En utilisant une technique projective, on peut multiplier à gauche cette équation par  $\Phi_0$  pour obtenir une expression de l'énergie :

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_0 | e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = E \quad (2.55)$$

où  $\langle \Phi_0 | \Psi_{CC} \rangle = 1$ . En outre, on peut obtenir des expressions pour les amplitudes en multipliant à gauche l'équation de Schrödinger électronique pour les déterminants excités produits par l'action de l'opérateur de cluster,  $\hat{T}$  :

$$\langle \Phi_{ij}^{ab\dots} | \hat{H} e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle = E \langle \Phi_{ij}^{ab\dots} | e^{\hat{T}} | \Phi_0 \rangle \quad (2.56)$$

où  $|\Phi_{ij}^{ab\dots}\rangle$  représente un déterminant excité dans lequel les orbitales  $\phi_i, \phi_j, \dots$  ont été remplacées par les orbitales  $\phi_a, \phi_b, \dots$ . La projection du déterminant  $|\Phi_{ij}^{ab}\rangle$  produit, par exemple, une équation pour l'amplitude spécifique  $t_{ij}^{ab}$ . Ces équations sont non linéaires et dépendantes de l'énergie et elles sont résolues par une technique itérative.

En connaissant les amplitudes, l'énergie cluster couplé est calculée comme :

$$\langle \Psi_{HF} | H | e^T \Psi_{HF} \rangle = E_{CC} \quad (2.57)$$

### 5.1. Types de méthodes des clusters couplés

La classification des méthodes de clusters couplés repose sur le nombre le plus élevé d'excitations permises dans la définition de l'opérateur excitation  $\hat{T}$ . Les abréviations utilisées pour les désigner commencent avec les lettres CC (*Cluster Couplé*), suivies par :

S - pour les excitations simples ;

D - pour les excitations doubles ;

T - pour les excitations triples ;

Q - pour les excitations quadruples.

Il existe des méthodes où des excitations sont totalement prises en compte avec la méthode des clusters couplés, CCSD,<sup>110</sup> et d'autres où des excitations sont partiellement prises en compte avec la méthode des clusters couplés et partiellement calculées par la théorie de la perturbation et rajoutées à *posteriori*, comme CCSD(T).<sup>111</sup> Les termes entre parenthèses indiquent les excitations qui ont été calculées en se basant sur la théorie de la perturbation. Ainsi, une approche CCSD(T) signifie qu'on utilise la méthode de cluster couplé avec des simples et doubles excitations et les triples excitations sont calculées par la théorie de la perturbation. Cette approche "mixte" est née du coût computationnel non négligeable que la méthode aux clusters couplés implique. En termes computationnel, le *scaling* de CCSD est de  $N^6$  et si on considère l'inclusion des excitations triples connectées (soit juste celles découlant directement de  $T_3$ ), il devient de  $N^8$ , ce qui rend intraitable même la plus petite des molécules.

## 6. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT),<sup>112</sup> contrairement à la théorie Hartree-Fock ainsi qu'aux méthodes *post* Hartree-Fock, ne s'appuie pas sur la fonction d'onde, mais sur un observable physique qui permet la définition complète de l'Hamiltonien. En effet, l'Hamiltonien



## Chapitre 2 : Rappels théoriques

dépend de la position, du numéro atomique des noyaux et du nombre total des électrons, et toutes ces informations peuvent être obtenues à partir de la densité électronique,  $\rho(\mathbf{r})$ .

L'intégration sur tout l'espace de la densité électronique donne le nombre total d'électrons du système, soit :

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.58)$$

De plus, étant donné que les noyaux sont des charges ponctuelles, leur position correspond aux maxima locaux de la densité électronique et, puisque pour chaque noyau A situé au maximum local de la densité électronique

$$\left. \frac{\partial \bar{\rho}(r_A)}{\partial r_A} \right|_{r_A=0} = -2Z_A \rho(r_A) \quad (2.59)$$

(où Z est le numéro atomique du noyau A,  $r_A$  est la distance radiale à partir de A et  $\bar{\rho}$  est la densité sphérique moyenne), on connaît aussi le numéro atomique du noyau.

La densité électronique peut être exprimée en fonction de la fonction d'onde  $\Psi$  :

$$\rho(r) = \Psi^*(r) \Psi(r) = |\Psi^2(r)| \quad (2.60)$$

L'idée de base de la DFT est que l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique, c'est-à-dire que  $E_0 = E[\rho]$ .

L'une des premières théories utilisant la densité comme point du départ fut proposée en 1927 par Thomas et Fermi.<sup>112</sup> Leur modèle proposait de calculer l'énergie d'un système multiélectronique en représentant le terme d'énergie cinétique  $\hat{T}_{TF}$  comme une fonctionnelle de la densité et en combinant cette énergie avec les expressions classiques des interactions noyau-électron et électron-électron. En 1930, Dirac affina l'expression de l'énergie proposée par Thomas et Fermi en y introduisant le terme d'échange, conséquence du principe de Pauli. Il représentait l'énergie d'échange par électron comme une fonction de la densité, mais il ignorait la corrélation électronique. La combinaison de cette expression avec le terme cinétique  $\hat{T}_{TF}$  et le potentiel d'interaction électrons-noyaux définit le modèle de Thomas-Fermi-Dirac qui, cependant, resta si imprécis qu'il ne pouvait pas être considéré comme un modèle quantique viable. Ce n'est qu'en 1964 que Hohenberg et Kohn démontrèrent, par le biais de deux théorèmes, que cette approche pouvait être exploitée de manière plus approfondie.

### 6.1. Théorèmes d'Hohenberg et Kohn

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn,<sup>113</sup> dit *preuve d'existence*, exprime le fait que la densité électronique est suffisante pour déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental. L'idée vient du fait que, tout comme le nombre d'électrons (équation 2.58), le potentiel externe  $v(\mathbf{r})$  est également déterminé à partir de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  et l'unicité de ce dernier est prouvée par l'absurde.

Ainsi, la densité électronique détermine le potentiel extérieur, celui-ci détermine l'Hamiltonien, qui détermine, à son tour, la fonction d'onde. Si l'on considère, donc, que la fonction d'onde est une fonction de la densité électronique, on peut écrire l'énergie totale du système de la manière suivante :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.61)$$

où la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$  regroupe les termes d'énergie cinétique du système et d'énergie potentielle d'interaction électron-électron et est définie indépendamment du potentiel externe, d'où son nom *fonctionnelle universelle* :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.62)$$

Le second théorème de Hohenberg et Kohn montre que la densité obéit à un principe variationnel :

$$E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho_0] \quad (2.63)$$

où  $\rho_0$  est la densité exacte de l'état fondamental et  $\tilde{\rho}$  une densité approchée. Ainsi, l'énergie calculée comme fonctionnelle d'une densité approchée  $\tilde{\rho}$ , est supérieure ou égale à l'énergie réelle du système dans son état fondamental.

Si déterminer la densité électronique à partir de la fonction d'onde correspondante se fait plutôt facilement, le contraire n'est pas si aisé. En effet, il existe un nombre infini de fonctions d'onde qui peuvent être associées à une même densité électronique. La méthode de recherche sous contrainte de Levy<sup>114</sup> permet de reconnaître, parmi toutes les fonctions d'onde possibles, celle correspondant à l'état fondamental  $\Psi_{\rho_0}$ . Il faut chercher, parmi toutes les densités celle qui minimise l'énergie :

$$E[\rho_0] = \min_{\rho} E[\rho] \quad (2.64)$$

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent une correspondance unique entre la densité électronique et la fonction d'onde du système, mais il reste encore à pouvoir déterminer  $\rho$  sans connaître d'abord la fonction d'onde du système  $\Psi$ .

## 6.2. Le formalisme de Kohn et Sham

Si la méthode proposée par Hohenberg et Kohn a le mérite d'être exacte, elle nécessite non seulement de connaître la forme de la fonctionnelle universelle, mais également l'expression exacte de l'énergie cinétique du système en fonction de la densité, ce qui est difficile à déterminer. De ce fait, Kohn et Sham ont proposé d'introduire la notion d'orbitale dans cette théorie, de manière à pouvoir calculer facilement et de manière précise l'énergie cinétique du système de  $N_e$  électrons. De plus, afin de simplifier leur expression, ils font référence à un système fictif où les électrons n'interagissent pas entre eux, mais qui possèdent la même densité électronique que le système réel (interagissant).

Pour un tel système, l'opérateur monoélectronique de Kohn et Sham, noté  $\hat{h}_{KS}$ , est égal à :

$$\hat{h}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \int \frac{\rho(r)-\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}[\rho] + V_{ext}(r) \quad (2.65)$$

soit

$$\hat{h}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(r) \quad (2.66)$$

où  $V_{eff}(r)$  est un potentiel fictif pouvant être appliqué à des systèmes sans interaction ayant une densité  $\rho$

Dans l'équation 2.65,  $V_{xc}[\rho]$ , est dit potentiel d'échange et corrélation qui est défini comme :

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (2.67)$$

où  $E_{xc}$  représente l'énergie d'échange et corrélation, qui sera détaillée par la suite.

Successivement, un jeu d'orbitales dites *orbitales de Kohn-Sham* est introduit, permettant la minimisation de l'énergie du système par résolution auto-cohérente des équations aux valeurs propres, les *équations de Kohn-Sham* :

$$\hat{h}_{KS}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \quad (2.68)$$

L'énergie totale du système est donnée par :

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (2.69)$$

où le premier terme est l'énergie cinétique des électrons non interagissant pris comme référence,  $J[\rho]$  est l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons,  $E_{xc}[\rho]$  est l'énergie d'échange et corrélation et  $\int V_{ext}(r) \rho(r) dr$  est l'énergie d'interaction avec le potentiel externe.

L'énergie d'échange et corrélation est égal à :

$$E_{xc}[\rho] = (T_{rel}[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) = \Delta T - \Delta V_{ee} \quad (2.70)$$

Elle exprime la correction à l'énergie cinétique dérivant de l'interaction existante entre électrons,  $\Delta T$ , et toutes les corrections non-classiques au terme de répulsion électron-électron,  $\Delta V_{ee}$ .

Bien qu'une certaine similitude entre la méthode de Kohn-Sham et l'approximation d'Hartree-Fock soit évidente, de grandes différences existent. L'approche Kohn-Sham a, en effet, le mérite de pouvoir incorporer l'énergie de corrélation des électrons, et est considérée comme *exacte*, même si des approximations doivent être faites à la fois sur le terme d'échange et sur celui de corrélation, dont la forme exacte n'est pas connue. Ainsi, si dans le cadre de la méthode Hartree-Fock, il est possible d'essayer d'apporter des améliorations dans la forme de la fonction d'onde, les efforts correspondants en DFT pour la résolution des équations de Kohn et Sham, visent à l'amélioration de la précision de  $E_{xc}[\rho]$ . La forme exacte de la fonctionnelle d'échange et corrélation n'étant pas connue, il est nécessaire d'en trouver une approximation cohérente et présentant de bonnes performances.

### 6.3. Les différents types de fonctionnelles d'échange et corrélation

La dépendance du  $E_{xc}$  de la densité électronique peut être exprimée comme une interaction entre la densité électronique et une densité d'énergie qui dépend, à son tour, de  $\rho$ .

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho \cdot \varepsilon_{xc}[\rho] dr \quad (2.71)$$

Différents types des fonctionnelles, au niveau de la précision et de la complexité, ont été développées au cours des années, et il est possible de les décrire en se servant de la représentation de l'échelle de Jacob, renouvelée et remise dans le contexte par Perdew.<sup>115</sup> Si pour Jacob, l'échelle représente la possibilité de communication entre lui (la terre) et l'éternel (le ciel), pour Perdew elle devient le moyen pour s'élever vers la précision chimique à partir de la terre où les électrons n'interagissent pas.

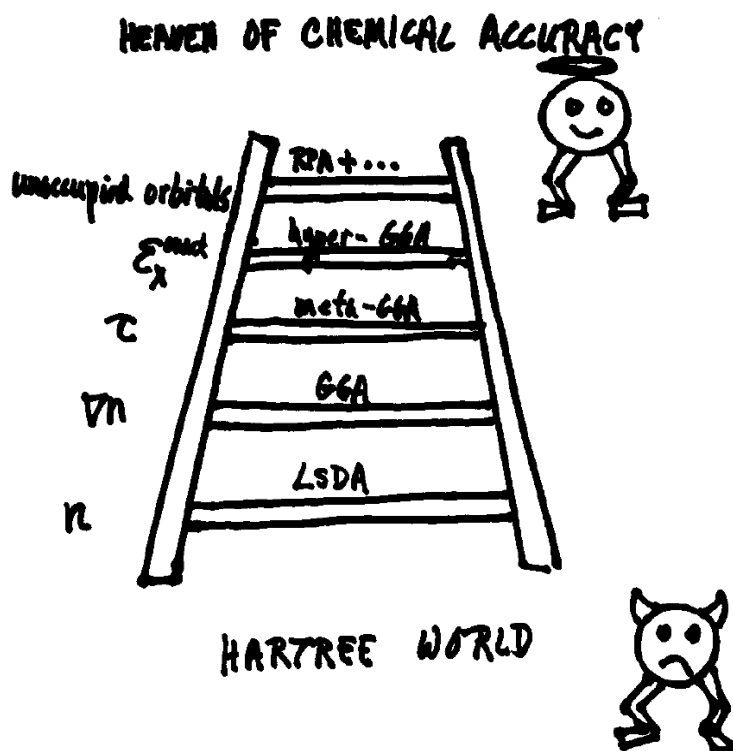


Figure 9 : Échelle de Perdew représentant la classification des fonctionnelles en fonction de leur précision<sup>115</sup>

Le premier échelon de l'échelle de Perdew correspond aux fonctionnelles LDA (*Local Density Approximation*), où la valeur de  $\varepsilon_{xc}$  à une position  $r$  peut être calculée à partir de la valeur de  $\rho$  à cette position, à savoir la *valeur locale* de  $\rho$ . Dans cette approximation, la densité électronique est considérée localement uniforme et elle est modélisée comme un gaz uniforme d'électrons. L'énergie d'échange et corrélation est calculée grâce à la formule :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho \cdot \varepsilon_{xc}[\rho] dr \quad (2.72)$$

qui donne des résultats en accord avec les données expérimentales seulement pour des systèmes où la densité varie localement.

Lorsque le système étudié possède un nombre différent d'électrons  $\alpha$  et  $\beta$ , on parle de *Local Spin-Density Approximation* (LSDA), et l'on sépare la densité en deux parties distinctes : la densité électronique concernant les électrons  $\alpha$  et celle correspondant aux électrons  $\beta$ .

L'approximation du gradient généralisé GGA (*Generalized Gradient Approximation*) est le deuxième échelon de l'échelle de Perdew et permet d'obtenir un meilleur traitement des systèmes non homogènes grâce à l'inclusion du gradient de la densité.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho \cdot \varepsilon_{xc}[\rho, \nabla\rho] dr \quad (2.73)$$

Des exemples de fonctionnelle d'échange GGA sont B88,<sup>116</sup> la fonctionnelle proposée par Becke construite à partir de considérations empiriques ou PBE, la fonctionnelle développée par Perdew, Burke et Ernzerhof<sup>117</sup> construite à partir de considérations théoriques. Un exemple de fonctionnelle de corrélation GGA est celle proposée par Lee, Yang et Parr (LYP).<sup>118</sup>

Le troisième échelon de l'échelle de Perdew est constitué par les fonctionnelles *meta*-GGA dans lesquelles des termes non locaux sont ajoutés pour améliorer les performances et dépasser les limites des approches LDA et GGA strictement locales. Dans cette approximation, le Laplacien de la densité électronique ( $\nabla^2 \rho$ ) est ajouté à la densité électronique et à son gradient et la fonctionnelle d'échange et corrélation peut s'écrire comme :

$$E_{xc}^{meta-GGA}[\rho] = \int \rho \cdot \varepsilon_{xc} [\rho, \nabla \rho, \nabla^2 \rho] dr \quad (2.74)$$

Le quatrième échelon de l'échelle de Perdew fait intervenir une dépendance envers les orbitales de Kohn et Sham occupées et on parle de fonctionnelles hybrides.

La formulation des fonctionnelles hybrides se base sur la connexion adiabatique, introduite par Kohn et Sham,<sup>119</sup> qui consiste en l'insertion d'un paramètre  $\lambda$  compris entre 0 et 1 permettant de faire varier le système entre un système fictif à particules non interagissant ( $\lambda = 0$ ) et un système réel à particules interagissant ( $\lambda = 1$ ) où le terme d'échange pour des électrons non interagissant correspond à l'échange Hartree-Fock.

En prenant en compte la connexion adiabatique, l'énergie d'échange et corrélation s'écrit :

$$E_{xc}[\rho] = E_c^{DFT} + a E_x^{HF} + (1 - a) E_x^{DFT} [\rho] \quad (2.75)$$

Parmi les fonctionnelles hybrides, on peut citer les fonctionnelles B3LYP,<sup>120</sup> M06<sup>121</sup> et PBE0<sup>122</sup>, ou les fonctionnelles à séparation de portée comme CAM-B3LYP<sup>123</sup> ou LC- $\omega$ PBE<sup>124</sup> dans lesquelles on introduit une proportion variable d'échange Hartree-Fock en fonction de la distance interélectronique.

Le dernier échelon représente les fonctionnelles doubles hybrides, capable d'inclure une dépendance envers les orbitales non occupées et de bien décrire les interactions faibles comme celles de Van der Waals. Un exemple de fonctionnelle double hybride utilisée au cours de cette thèse est B2PLYP.<sup>125</sup>

La montée de l'échelle de Perdew possède un coût en termes de temps de calcul et de ressources qui est de plus en plus élevé. Si cette augmentation est linéaire pour les trois premiers échelons, elle devient beaucoup plus importante avec l'introduction de l'échange Hartree-Fock.

Suite à un benchmark des bases et des fonctionnelles, effectué au début de la thèse et détaillé dans le Chapitre 3, la fonctionnelle M06-2X<sup>126</sup> couplée avec le jeu de base 6-311+G(2d,2p) est la méthode choisie et utilisée dans la suite des travaux.

M06-2X fait partie des fonctionnelles appartenant à la famille des hybrides et plus précisément des hybrides meta-GGA à la fois pour l'échange et pour la corrélation. En fait, en plus de présenter 54% d'échange Hartree-Fock, elle dépend de trois paramètres (équation 2.76) : la densité ( $\rho$ ), le gradient de la densité ( $\nabla\rho$ ) et aussi la densité d'énergie cinétique ( $\tau$ ) qui permet d'inclure dans l'expression de la fonctionnelle des termes non-locaux garantissant une amélioration des performances.

$$E_{xc}^{M06-2X}[\rho] = [\rho, \nabla\rho, \tau, HF] \quad (2.76)$$

De plus, elle présente une formulation différente pour exprimer la corrélation dans le cas de spin parallèles ( $\alpha\alpha$ ) ou antiparallèles ( $\alpha\beta$ ). Elle est très paramétrée, et pour cela elle a tendance à donner des bons résultats pour la thermochimie ainsi que pour la cinétique.

Afin d'améliorer la précision chimique des calculs en surmontant l'erreur due à l'approximation consistant à tronquer la base, des méthodes *bases complètes*, CBS (*Complete Basis Set*) ont été également développées.

## 7. La méthode bases complètes (CBS)

La méthode bases complètes CBS combine plusieurs niveaux de calculs avec des bases qui deviennent de plus en plus petites au fur et à mesure que le niveau de théorie augmente et elle tire avantage du comportement asymptotique des orbitales naturelles pour extrapoler les résultats obtenus avec une base finie à une base complète infinie. La méthode CBS-QB3<sup>127</sup> combine la conception générale du calcul d'énergie CBS avec des géométries et des fréquences optimisées au niveau B3LYP. Un calcul CBS-QB3 consiste en :

- (i) *B3LYP/6-311G(2d,d,p) optimisation de géométrie.*  
La notation (2d,d,p) signifie que deux fonctions de type d sont ajoutées à la base pour les éléments de la troisième ligne de la classification périodique des éléments (Na - Ar) et une fonction de polarisation de type d est ajoutée pour les éléments de la deuxième ligne (Li - Ne). La fonction de type p présente des fonctions de polarisation ajoutée à la base pour les hydrogènes.
- (ii) *B3LYP/6-311G(2d,d,p) thermochimie*  
Les valeurs des fréquences sont pondérées par un facteur 0,99 permettant d'obtenir des valeurs de l'énergie de point zéro (ZPE) plus proches des valeurs expérimentales.
- (iii) *UMP2/6-311+G(3d2f,2df,2p) calcul d'énergie à la géométrie obtenue dans l'étape i.*  
L'extrapolation CBS est appliquée à ce niveau de calcul.
- (iv) *MP4(SDQ)/6-31+G(d(f),p) calcul d'énergie à la géométrie obtenue dans l'étape i.*

(v)  $CCSD(T)/6-31+G^{\dagger}$  calcul d'énergie à la géométrie obtenue dans l'étape i.

La base 6-31+G<sup>†</sup> est une modification de la base 6-31G+(d) obtenue en utilisant les exposants des fonctions de polarisation de 6-311G(d,p).

L'énergie totale CBS-QB3 est calculée à partir de :

$$E[CBS - QB3] = E(MP2) + \Delta E(CBS) + \Delta E(MP4) + \Delta E(CCSD(T)) + \Delta E(ZPE) + \Delta E(emp) + \Delta E(CBS - int) + \Delta E(spin) \quad (2.77)$$

où  $\Delta E(CBS)$  est obtenu par le processus d'extrapolation CBS,  $\Delta E(MP4)$  est égal à :

$$\Delta E(MP4) = E\left[\frac{MP4}{6} - 31 + G(d(f), p)\right] - E\left[\frac{MP2}{6} - 6 - 31 + G(d(f), p)\right] \quad (2.78)$$

et  $\Delta E(CCSD(T))$  correspond à :

$$\Delta E(CCSD(T)) = E\left[\frac{CCSD(T)}{6} - 31 + G^{\dagger}\right] - E[MP4SDQ/6 - 31 + G^{\dagger}] \quad (2.79)$$

$\Delta E(emp)$  est le terme de correction empirique d'ordre supérieur, qui est introduit pour compenser les erreurs induites par l'utilisation de petites bases dans les équations (2.78) et (2.79).  $\Delta E(CBS - int)$  est une correction à  $\Delta E(MP4)$  et  $\Delta E(CCSD(T))$  tandis que  $\Delta E(spin)$  représente une correction empirique proportionnelle à la déviation de la valeur de  $S^2$  obtenue au niveau HF/6-311+G(3d2f,2df,2p), préalable au calcul MP2, par rapport à la valeur théorique de  $S^2$ .

Tous les concepts présentés précédemment ont été introduits pour un système moléculaire en phase gaz, c'est-à-dire sans interaction avec le milieu environnant, mais la prise en compte du solvant est d'un grand intérêt pour les méthodes de modélisation moléculaire parce qu'il permet de mieux reproduire les conditions expérimentales.<sup>128,129</sup>

## 8. Effet du solvant

En chimie théorique, le solvant peut être traité par deux approches différentes en utilisant des *modèles discrets* ou des *modèles de continuum*. Dans le modèle discret, le plus utilisé dans ces travaux de thèse, le solvant est traité, comme le soluté, de façon *explicite*. Cette approche permet l'étude des interactions spécifiques présentes en solution entre le soluté et le solvant, mais devient vite coûteuse d'un point de vue computationnel quand un grand nombre de molécules de solvant doivent être considérées pour se rapprocher des conditions réelles.



Dans le modèle de continuum, le solvant est décrit comme un milieu continu polarisable en raison de la présence du soluté, placé dans une cavité de géométrie et de taille définies selon le modèle. Parmi les différentes approches existantes (à savoir PCM - *Polarizable Continuum Model*,<sup>130</sup> IPCM - *Isodensity Polarizable Continuum Model*,<sup>131</sup> SCIPCM - *Self-Consistent Isodensity Polarizable Continuum Model*<sup>131</sup> ... ) on a choisi d'utiliser la méthode PCM, *Polarizable Continuum Model*,<sup>130</sup> qui prévoit l'insertion du soluté dans une cavité construite en superposant les surfaces sphériques centrées sur chaque atome ou groupes d'atomes. En étant "lissées" les discontinuités entre sphères, la surface de la cavité obtenue est divisée en triangle, dits *tesserae*, au centre desquels sont placées des charges ponctuelles représentant l'effet de la polarisation de la densité électronique du soluté sur le solvant. À l'intérieur de la cavité, la constante diélectrique  $\epsilon$  est celle du vide ( $\epsilon=1$ ), alors qu'à l'extérieur elle est égale à celle du solvant ( $\epsilon=\epsilon_{solv}$ ).

Enfin un modèle mixte, qui combine une ou plusieurs molécules de solvant explicite autour du soluté avec un modèle de solvant implicite peut également être utilisé. Cette méthode a l'avantage de pouvoir décrire les interactions directes soluté-solvant autour du centre réactif du système par le modèle explicite tandis que les effets électrostatiques sont pris en compte par le modèle implicite.

Les méthodes décrites jusqu'à présent permettent d'obtenir l'énergie électronique de systèmes moléculaires. L'accès aux grandeurs thermodynamiques macroscopiques, assuré par la *thermodynamique statistique*, permet d'avoir une description des systèmes réels qui autorise une évaluation quantitative des valeurs de propriétés mesurables expérimentalement, telles que des chaleurs de réaction ( $\Delta H$ ), des concentrations d'espèces ou des constantes de vitesse. Si les chaleurs de réaction figurent parmi les données issues d'un calcul quantique, pour le calcul des constantes de vitesse une discussion du problème cinétique est nécessaire. Deux théories sont aujourd'hui couramment utilisées pour entreprendre une étude cinétique : la théorie de l'état de transition conventionnelle (CTST) et la théorie de l'état de transition variationnelle (VTST).<sup>95</sup>

## 9. Théorie de l'état de transition conventionnel (CTST)

La méthode connue aujourd'hui comme théorie de l'état de transition conventionnel (TST ou CTST) a été publiée presque simultanément par H. Eyring<sup>132</sup> et par M. G. Evans et M. Polanyi<sup>133</sup> en 1935, comme théorie de la vitesse de réaction. Les deux publications, qui arrivent au même résultat, diffèrent seulement par la description du passage sur la barrière d'activation qui dans le premier cas est décrit comme une vibration très lâche alors que dans le deuxième cas comme un mouvement translationnel. Bien qu'il y ait eu de nombreuses améliorations et extensions de cette théorie, toutes les modifications sont beaucoup plus compliquées que la théorie de l'état de

transition (TST - *Transition State Theory*) et elles ne peuvent pas s'exprimer d'une façon compacte. La grande valeur ajoutée de la TST est que l'équation résultante, bien que simple, offre un cadre dans lequel les réactions, même très complexes, peuvent être étudiées au moins de façon qualitative. En plus, elle représente une méthodologie qui n'est pas excessivement chère en termes de calcul et qui, dans beaucoup de cas, permet de faire des calculs assez précis en partant des surfaces d'énergie potentielle calculées.

Les approximations fondamentales dont il faut tenir compte dans l'application de la TST sont<sup>95</sup> :

- 1) *Les molécules qui ont dépassé la barrière énergétique dans la direction des produits ne peuvent pas revenir à leur état initial.*
- 2) *La distribution d'énergie entre les molécules des réactifs satisfait la distribution de Maxwell-Boltzman. En outre, il est supposé que, même si l'ensemble du système n'est pas en équilibre, la concentration des complexes activés qui vont se convertir en produits peut être calculée en utilisant la théorie de l'équilibre (il y a un quasi équilibre entre les réactifs et le complexe activé).*
- 3) *Il est permis de séparer le mouvement du système au-delà de la barrière de tout autre mouvement associé au complexe activé.*
- 4) *Une réaction chimique peut être traitée en termes de mouvement classique au-dessus de la barrière, en ignorant les effets quantiques.*

### 9.1. Utilisation de la mécanique statistique

Dans la théorie de l'état de transition conventionnel, la vitesse de réaction est égale au produit des espèces qui possèdent l'énergie suffisante pour dépasser la barrière énergétique (concentration du complexe activé), multipliée par la fréquence de décomposition :

$$v = v[AB^*] \quad (2.80)$$

où la fréquence de décomposition est égale à :

$$v = \frac{k_B T}{h} \quad (2.81)$$

avec  $k_B$  constante de Boltzmann et  $h$  constante de Planck.

Le calcul de la concentration du complexe activé peut être réalisé à partir de l'*Approximation 2* et si on considère la réaction  $A + B \leftrightarrow AB^* \rightarrow C$ , la constante d'équilibre sera :

$$K_e = \frac{[AB^*]}{[A][B]} \quad (2.82)$$

En accord avec la mécanique statistique, la constante d'équilibre moléculaire pour une réaction type  $aA + bB + \dots \leftrightarrow \dots + yY + zZ$  correspond à

$$K_e = \frac{q_Y^y \cdot q_Z^z}{q_A^a \cdot q_B^b \dots} e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (2.83)$$

où  $q$  est la fonction de partition par unité de volume et  $E_0$  est le changement d'énergie à 0K quand  $a$  molécules de A réagissent avec  $b$  molécules de B.

Ainsi, la vitesse  $\nu$  qui correspond au *quasi-équilibre*  $A + B \leftrightarrow AB^\ddagger$  peut s'écrire comme :

$$\nu = \frac{k_B T}{h} \frac{q_\ddagger}{q_A \cdot q_B} e^{-\frac{E_0}{RT}} [A][B] \quad (2.84)$$

où  $q_\ddagger$  correspond à la fonction de partition du complexe activé.

La constante de vitesse, définie par  $\nu = k [A][B]$ , correspond à :

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{q_\ddagger}{q_A \cdot q_B} e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (2.85)$$

qui est la formule de la théorie de l'état de transition conventionnel.

## 9.2. Formulation thermodynamique de la CTST

Dans certaines conditions, comme par exemple pour les réactions en solution (pour lesquelles il est difficile d'évaluer les fonctions de partition), il est plus commode d'exprimer la constante de vitesse en termes thermodynamiques. La formulation thermodynamique de la CTST est due à Wynne-Jones et Eyring.<sup>134</sup>

La constante d'équilibre  $K_e$  exprimée en termes thermodynamique est :

$$K_e = e^{-\frac{\Delta^\ddagger G^0}{RT}} \quad (2.86)$$

où  $\Delta^\ddagger G^0$  est la variation d'enthalpie libre standard de Gibbs obtenue quand le complexe activé est formé à partir des réactifs.

En sachant que :

$$\Delta^\ddagger G^0 = \Delta^\ddagger H^0 - T \Delta^\ddagger S^0 \quad (2.87)$$

où  $\Delta^\ddagger S^0$  est la variation d'entropie standard et  $\Delta^\ddagger H^0$  l'enthalpie d'activation standard, on peut écrire la constante d'équilibre comme :

$$K_e = e^{-\Delta^\ddagger S^0/R} e^{-\Delta^\ddagger H^0/RT} \quad (2.88)$$

En substituant cette expression de  $K_e$  dans l'équation 2.84, on obtient la constante de vitesse exprimée en termes thermodynamiques

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta^\ddagger S^0/R} e^{-\Delta^\ddagger H^0/RT} \quad (2.89)$$

### 9.3. Limitations de la CTST

Une limitation générale de toutes les théories utilisées pour le calcul de la constante de vitesse est qu'elles nécessitent la connaissance de la surface d'énergie potentielle (PES). En effet, pour obtenir des valeurs correctes de  $k$ , on doit connaître la géométrie, l'énergie et la fréquence vibrationnelle du complexe activé et des réactifs avec un bon niveau de précision. Si les distances interatomiques et les angles n'ont pas un grand effet sur la vitesse et peuvent en général être estimés de manière satisfaisante, un problème plus difficile à résoudre concerne la barrière d'activation : avoir une bonne estimation de cette barrière est très important vu qu'elle est présente de façon exponentielle dans l'équation de  $k$ . Une autre source d'erreur est que les fonctions de partition de vibration sont calculées normalement selon le modèle de l'oscillateur harmonique, ce qui fait que pour certains modes correspondant à certaines rotations internes, ces valeurs sont sous-estimées, et il faut les corriger *a posteriori*.

Selon la barrière associée à la rotation, il y a trois façons de traiter le mouvement d'un rotor :

- 1) pour des barrières élevées ( $\gg kT$ ), la rotation interne se considère comme une vibration et la fonction de partition associée à ce mouvement se calcule selon le modèle de l'oscillateur harmonique,
- 2) pour des barrières petites ( $\ll kT$ ), la fonction de partition se calcule comme une fonction correspondante à une rotation libre,
- 3) pour des barrières intermédiaires ( $\cong kT$ ), la fonction de partition se calcule en utilisant le modèle du rotor rigide.

Les fonctions de partition normalement calculées par des logiciels de chimie quantique (comme Gaussian) sont du premier type. Par conséquent, dans les autres cas, elles doivent être corrigées dans le calcul du facteur pré-exponentiel.

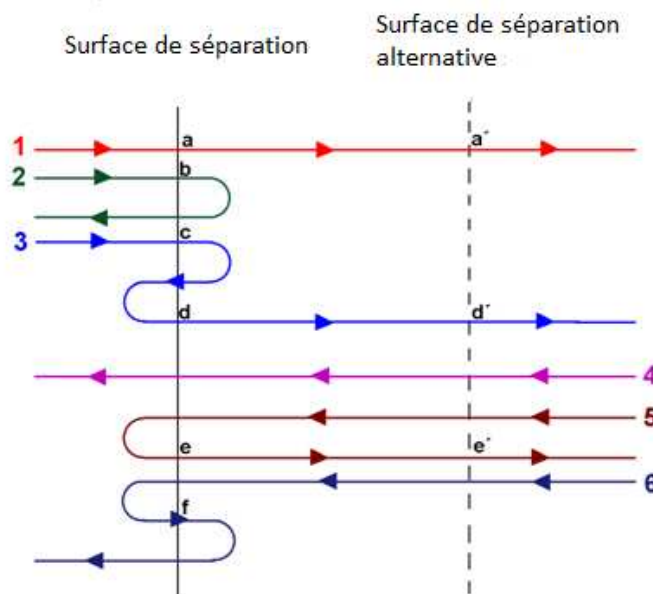
Pour le cas des barrières petites, on obtient la fonction de partition pour la rotation libre comme

$$Q_{rotation libre} = \frac{(8\pi^3 I' k_B T)^2}{\sigma_{int} h} \quad (2.90)$$

où  $\sigma_{int}$  est le nombre de symétries internes et  $I'$  est le moment d'inertie réduit.

Pour le cas des barrières intermédiaires, au contraire, il faut connaître la barrière rotationnelle et calculer les fonctions de partition correspondant aux rotations empêchées.

D'autres sources d'erreurs proviennent des hypothèses qui sont à la base de la théorie de l'état de transition conventionnel. L'analyse des défauts de la première hypothèse, "*il n'y a pas de croisements multiples sur la surface d'énergie potentielle*", qui est strictement corrélée à la deuxième "*la concentration des complexes activés peut être calculée avec l'hypothèse du quasi-équilibre*", vient de J. B. Anderson.<sup>135</sup>



**Figure 10 : Six trajectoires différentes montrant des modes alternatifs pour traverser la surface d'énergie potentielle (PES)**

Dans la Figure 10, on voit six trajectoires différentes à travers lesquelles le système peut traverser la surface d'énergie potentielle. Les trajectoires numéro 1, 2 et 3 partent du côté des réactifs et les trajectoires 4, 5 et 6 partent du côté des produits. Les trajectoires 1 et 4 impliquent une seule traversée de la surface d'énergie potentielle, toutes les autres impliquent au moins deux traversées de la PES. L'hypothèse du quasi-équilibre (hypothèse 2) serait vérifiée si tous les chemins étaient comme les chemins 1 et 4. En outre, dans le chemin 2, le système part du côté des réactifs, il croise la surface de séparation et rebondit, donc il retourne du côté des réactifs ; le chemin 5 est similaire mais du côté des produits, et les chemins 3 et 6 commencent d'un côté et se terminent de l'autre côté, mais croisent trois fois la surface de séparation. De gauche à droite dans la figure il y a, donc, six croisements (de **a** à **f**) que la théorie de l'état de transition conventionnel considère comme faisant partie de la réaction, alors que seuls les trajectoires 1 et 3 participent véritablement à la réaction qui va des réactifs aux produits. En raison de cet effet, la CTST peut donner des valeurs surestimées de  $k$  pour les systèmes où ce phénomène est important.

L'analyse de ce problème elle-même suggère comment améliorer les résultats : dans la CTST, la surface de séparation est située sur la barrière, mais elle pourrait être mise à d'autres endroits. Dans la Figure 10, la ligne en pointillés montre une surface de séparation alternative qui est traversée de gauche à droite seulement trois fois (**a'**, **d'** et **e'**) dont deux (**a'** et **d'**) sont des traversées qui concernent la réaction et qui vont des réactifs aux produits. Cette surface alternative réduit l'erreur due aux traversées multiples de la surface. On peut donc envisager une variété de positions pour la surface de séparation et calculer la vitesse qui correspond à chaque surface : la valeur de vitesse minimale obtenue est celle qui est la plus proche de la valeur réelle. Cette procédure est connue comme "théorie de l'état de transition variationnelle" (VTST).

Il y a plusieurs raisons pour lesquelles un complexe activé formé à partir des réactifs n'atteint pas, en une seule fois, la vallée des produits. Une possibilité est qu'il peut y avoir un bassin à la jonction de deux vallées, de sorte qu'un système qui y pénètre peut y rester, en vibrant, avant de trouver la voie d'évacuation, et si cela arrive il peut s'avérer que le système retourne vers les réactifs. Un autre cas dans lequel le retour à la zone des réactifs peut avoir lieu, se présente quand l'énergie des collisions des molécules est beaucoup plus grande que la barrière d'énergie. Pour tenir compte de cet effet, l'expression de la TST introduit un coefficient,  $\kappa$ , connu comme *coefficient de transmission*. L'expression de la constante de vitesse devient donc :

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{q_{\ddagger}}{q_A \cdot q_B} e^{-\frac{E_0}{RT}} \quad (2.91)$$

Enfin, l'hypothèse 4 suppose que "*le mouvement au-dessus de la barrière peut être considéré comme un mouvement classique*", mais quand on considère le mouvement du système en termes quantiques, et non pas classiques, il apparaît la possibilité qu'un passage *à travers* la barrière peut avoir lieu à la place d'un passage *au-dessus* de la barrière. Ceci implique que le système n'a pas l'énergie suffisante pour passer *au-dessus* de la barrière, mais qu'il peut se déplacer un peu dans le minimum des réactifs en direction de l'augmentation d'énergie de la PES, et puis passer, par *effet tunnel*, dans la vallée des produits. La probabilité qu'une particule passe à travers la barrière dépend de la masse  $m$  des particules, de la hauteur et de la forme de la barrière, et normalement ce phénomène est important pour les électrons, les atomes d'hydrogène, les hydrides, et les réactions les plus concernées sont celles impliquant le transfert (intramoléculaire et intermoléculaire) d'un proton.<sup>136,137</sup> Le facteur tunnel  $\kappa(T)$  se définit comme le rapport des constantes de vitesse quantiques et classiques, et la précision du calcul du facteur tunnel dépend des informations connues sur la PES : si on ne connaît que les points stationnaires, on peut utiliser la correction de Wigner<sup>138</sup> ou celle d'Eckart,<sup>139</sup> mais si on a des

informations sur le chemin intrinsèque de réaction (IRC) il est possible d'utiliser la correction SCT, *Small Curvature Tunneling* ou ZCT, *Zero Curvature Tunneling*.<sup>140</sup>

L'approximation la plus simple est celle proposée par Wigner :

$$\kappa(T) = 1 + \frac{1}{24} \left[ \frac{hc\nu^\ddagger}{k_B T} \right]^2 \quad (2.92)$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière et  $\nu^\ddagger$  est la fréquence imaginaire de l'état de transition.

Le coefficient ainsi calculé dépend seulement de la température et de la valeur de la fréquence imaginaire. Cette correction permet une bonne estimation de l'effet tunnel quand  $hc\nu^\ddagger \ll k_B T$ , c'est-à-dire pour des réactions impliquant des états de transition avec des fréquences imaginaires de l'ordre de 400-900  $cm^{-1}$ . En effet, pour des valeurs plus élevées, cette approche sous-estime systématiquement l'effet tunnel.

La correction d'Eckart consiste en une approche plus sophistiquée qui implique l'ajustement de la coordonnée de réaction sur une courbe de potentiel possédant la forme suivante :

$$V(x) = \frac{AY}{1+Y} + \frac{BY}{(1+Y)^2} + C \quad (2.93)$$

où  $Y = e^{\frac{x-x_0}{\beta}}$ ,  $A$ ,  $B$  et  $\beta$  sont des paramètres, et  $C = \sum E_{react}$  avec  $E_{react}$  énergie ZPE de chaque réactif. Cette approche permet une estimation correcte de la valeur du tunneling pour des températures supérieures ou égales à 25°C, mais pour des températures inférieures où l'effet tunnel est plus important, des approches plus complètes sont nécessaires.

Finalement, il y a les corrections SCT (*Small Curvature Tunneling*) et ZCT (*Zero Curvature Tunneling*), qui sont beaucoup plus précises mais aussi plus complexes que les précédentes. Ces méthodes créent une carte plus réelle de la surface d'énergie potentielle, mais pour pouvoir les utiliser il faut avoir plus d'informations sur la PES et normalement un calcul IRC est nécessaire.

Évaluer ZCT et SCT signifie calculer l'intégrale connue comme intégrale d'action imaginaire :

$$\theta(E) = \frac{2\pi}{h} \int_{x<}^{x>} \{2\mu_{eff}(x)|V(x) - E|\}^{\frac{1}{2}} dx \quad (2.94)$$

où  $x <$  et  $x >$  sont les points de courbure le long du chemin de réaction,  $\mu_{eff}$  est la masse réduite effective,  $E$  est l'énergie totale et  $V(x)$  est le potentiel effectif.

Le *Zero Curvature Tunneling* (ZCT) est obtenu en évaluant l'intégrale d'action imaginaire le long du chemin de réaction, en considérant  $\mu_{eff} = \mu$  et en utilisant la barrière de tunneling effectif :

$$V(x) = V_{MEP}(x) + \sum_{i=1}^{3N-7} \left( \frac{1}{2} + m_i \right) h\omega_i(x) \quad (2.95)$$

Le SCT est aussi obtenu en évaluant l'intégrale d'action imaginaire le long le chemin de réaction, mais  $\mu$  est remplacée par une masse réduite effective  $\mu_{eff}$  dont l'évaluation inclut la courbure du chemin de réaction (*corning cutting*) que la ZCT néglige. Ces méthodes sont généralement utilisées en conjonction avec la théorie de l'état de transition variationnel (VTST) puisque les deux requièrent les mêmes informations sur la surface d'énergie potentielle.

## 10. Extensions de la théorie de l'état de transition

Si d'un côté, les limites de la théorie de l'état de transition conventionnel ont conduit certains scientifiques à la rejeter complètement et à chercher des traitements alternatifs de la vitesse de réactions ; d'un autre coté, elles ont stimulé une grande recherche des modifications à apporter pour l'améliorer. Certaines de ces modifications ont été extrêmement fructueuses et ont conduit à un meilleur accord entre théorie et expérience et à une plus grande applicabilité.

### 10.1. La théorie de l'état de transition variationnel (VTST)

La théorie de l'état de transition variationnel (VTST) a été présenté pour la première fois par J. C. Keck en 1960<sup>141</sup> et elle a été développée considérablement au cours des dernières années, notamment par Truhlar et ses collaborateurs.<sup>142</sup> Keck conçoit l'idée de varier la position de la surface de séparation à la place de la fixer sur le maximum de la surface d'énergie potentielle comme établi par la CTST. Il suggère que l'état de transition doit se trouver sur le maximum du profil d'énergie libre de Gibbs plutôt que sur le maximum d'un profil d'énergie potentielle. L'essence de cette théorie est que, au lieu de se concentrer sur le maximum de la surface d'énergie potentielle, comme réalisé dans la CTST, on peut considérer des surfaces de division alternatives le long du chemin de réaction et calculer pour chaque surface alternative la vitesse de réaction correspondante. Comme indiqué précédemment, les croisements multiples de la surface de séparation ont tendance à engendrer des vitesses de réactions plus élevées que les vraies. Par conséquent, si plusieurs surfaces de séparation sont considérées, les vitesses de réaction les plus petites sont celles qui reproduisent mieux les vraies vitesses de réactions.

## 11. Détails méthodologiques

Tous les calculs de modélisation moléculaire ont été réalisés avec le code de calcul Gaussian 09,<sup>143</sup> en phase gaz et à 298,15 K.



Suite à un benchmark des fonctionnelles et des jeux de fonctions de base, détaillé dans le Chapitre 3, la fonctionnelle M06-2X ainsi que la base 6-311+G(2d,2p) ont été choisis et utilisés pour les calculs d'optimisation de géométrie, pour les calculs des fréquences, nécessaires à la caractérisation de chaque point stationnaire en tant que minimum ou état de transition ainsi que pour la thermochimie et la cinétique des systèmes. La méthode M06-2X/6-311+G(2d,2p) s'est révélée en effet fiable aussi bien en termes thermodynamiques que cinétiques. Des calculs IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*)<sup>144</sup> ont été entrepris sur les états de transition (TS) pour vérifier que ces derniers reliaient bien les réactifs et les produits désirés. Pour les radicaux (systèmes à couches ouvertes), des calculs DFT sans contrainte de spin ont été effectués et la contamination de spin, surveillée par la valeur de  $\langle S^2 \rangle$ , a toujours été trouvée comme étant négligeable. Pour vérifier la légitimité de la méthode monodéterminantale choisie, des calculs de diagnostic T1 ont été réalisés et ont montré que l'utilisation des méthodes multidéterminantales n'était pas nécessaires pour les systèmes traités. Pour évaluer l'effet de la température et de l'eau sur les réactions d'intérêt majeur, des calculs Gaussian à différentes températures ont été effectués et des molécules d'eau explicites ont été ajoutés dans les étapes limitantes des mécanismes de réaction décrits dans les Chapitres 3, 4 et 5. La méthode PCM n'a été utilisée que très rarement pour évaluer de façon plus approfondie le rôle du solvant.

Dans l'étude cinétique, réalisé aux Chapitres 3 et 4, les deux théories cinétiques (CTST et VTST) ont été utilisées. Les constantes de vitesse des principales réactions unimoléculaires (sans état de transition) ont été estimées en utilisant uniquement la théorie de l'état de transition conventionnel (approximation de la formulation d'Eyring), tandis que les constantes de vitesse des principales réactions bimoléculaires ont été évaluées en utilisant également la théorie de l'état de transition variationnel (code Polyrate 9.1).<sup>145</sup>

# Chapitre 3 : Décomposition du nitrate d'ammonium et benchmark des fonctionnelles

---

Dans ce chapitre l'attention se portera sur le nitrate d'ammonium et sur l'identification de son mécanisme de décomposition. Par la suite, une étude de benchmark des bases et des fonctionnelles DFT, réalisée afin d'identifier le protocole calculatoire le plus adapté à la description des réactions traitées en termes thermodynamiques et cinétiques, sera également présentée.

## 1. Décomposition du nitrate d'ammonium : l'état de l'art

Comme expliqué dans le Chapitre 1, le nitrate d'ammonium est un fort oxydant et un faible explosif, qui présente un risque latent de détonation sous certaines conditions. La détonation accidentelle du nitrate d'ammonium peut se produire dans des conditions particulières (confinement, contamination, choc, ...) et selon une voie de réaction n'étant pas encore clairement identifiée. A cet égard au cours des années, différentes hypothèses sur le mécanisme de décomposition, pouvant mener à la déflagration et détonation du nitrate d'ammonium, ont été réalisées.<sup>42,43</sup>

Il est généralement admis que la décomposition du nitrate d'ammonium commence par une réaction endothermique de transfert d'hydrogène qui mène à la formation de l'ammoniac et de l'acide nitrique.<sup>57,62</sup> De plus, il est connu que bien que le nitrate d'ammonium soit stable à température ambiante, dans les conditions de stockage une petite quantité d'ammoniac peut évoluer en donnant un sel légèrement acide.<sup>42,43</sup> En 1883, Berthelot fut le premier à formuler les équations de décomposition du nitrate d'ammonium.<sup>54</sup> Par la suite, et en raison de la grande application du nitrate d'ammonium en tant que composant explosif, la décomposition chimique de cette substance a été très largement étudiée. Elle dépend de divers facteurs tels que la pression, la température et les conditions expérimentales comme la taille de l'échantillon, le taux de chauffage, la pureté de l'échantillon ou encore la présence de contaminants.<sup>42,43</sup>

Lorsqu'il est pur, le nitrate d'ammonium fond à 170°C et bout à 210°C. Le processus de décomposition commence à une température légèrement plus élevée, autour de 230°C et la déflagration a lieu, normalement, à 325°C. Jusqu'à 170°C, seuls les phénomènes de transition de phase (décrits dans le Chapitre 1) sont visibles.<sup>42,43,59</sup> Une courbe C80 du NA pur, obtenue par le Laboratoire Canadien de Recherche sur les Explosifs (CERL), présentant une loi de chauffage de 0,3°C par minute est représentée dans la Figure 11, et confirme que le sel est stable jusqu'à 230°C :

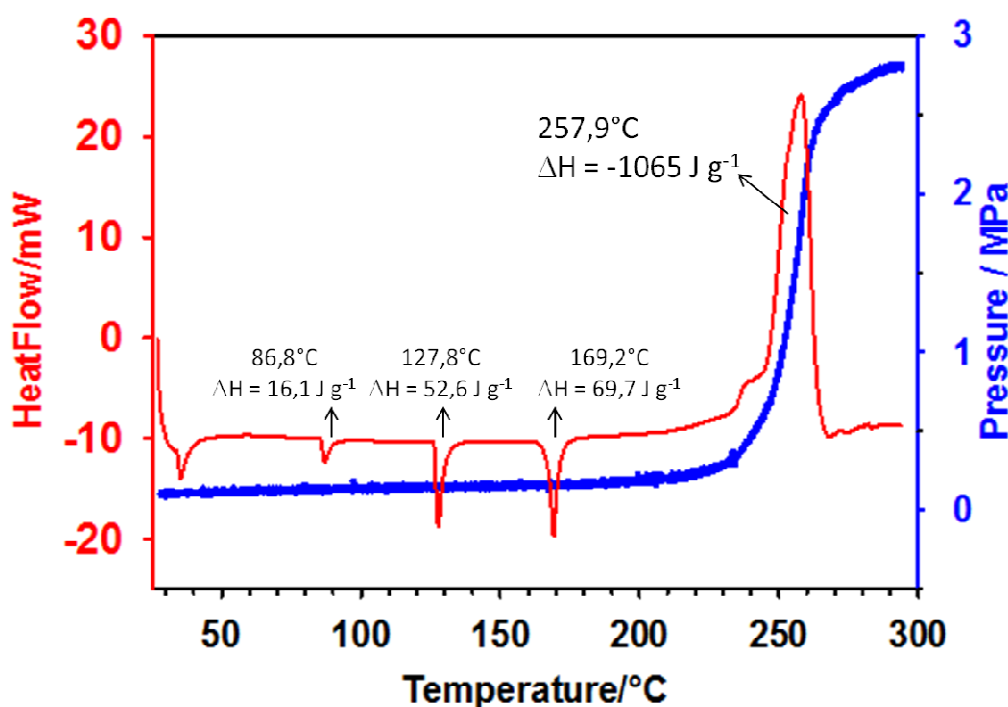
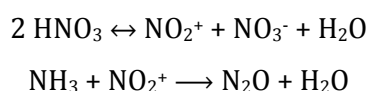


Figure 11 : Courbe C80 du NA pur obtenue par le CERL

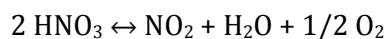
Certaines voies possibles de décomposition ont été données dans le Tableau 4 du Chapitre 1. La plupart des mécanismes proposés pour la décomposition du nitrate d'ammonium supposent la production de l'ammoniac et de l'acide nitrique suivies de l'oxydation de l'ammoniac par les produits de décomposition de l'acide nitrique.

Rosser et al.<sup>58</sup> supposèrent la réaction d'équilibre suivante pour l'acide nitrique, menant à la production de  $\text{NO}_2^+$ , espèce oxydante, et expliquant la formation de  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  comme produits principaux de la réaction :

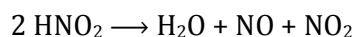
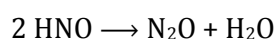
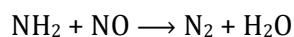
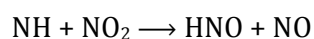
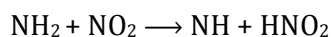
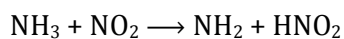


Toutefois, ils ne donnèrent aucun détail supplémentaire à propos du mécanisme.

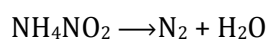
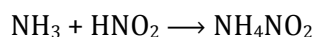
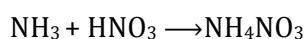
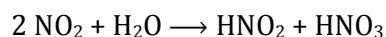
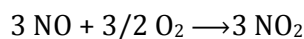
Grace à des études de thermolyse conduites avec des appareillages à haute vitesse de chauffage, Russell et al.,<sup>146</sup> identifièrent en 1989 la formation de  $\text{HNO}_3$  comme intermédiaire de réaction et de  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NO}_2$  comme produits de réaction. Ces résultats amenèrent à considérer un nouveau chemin pour la décomposition du nitrate d'ammonium, commençant par la décomposition de l'acide nitrique de la manière suivante<sup>147</sup> :



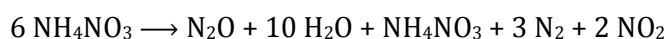
Le dioxyde d'azote, ainsi formé, peut ensuite oxyder  $\text{NH}_3$ , dans une plage de température estimée autour de 342-387°C, selon le schéma suivant :



L'oxygène qui, au contraire, réagit plutôt lentement avec  $\text{NH}_3$ , peut entreprendre une réaction d'oxydation de  $\text{NO}$  :

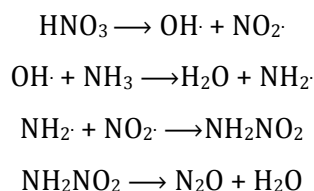


Les deux chemins expliquent les produits de décomposition du nitrate d'ammonium observés, à savoir  $\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{g})}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , et ils peuvent être synthétisés par la réaction globale suivante :



Contrairement au mécanisme discuté jusqu'à présent, Davies et Abrahams<sup>148</sup> supposèrent que la décomposition du nitrate d'ammonium se produit grâce à la formation d'un intermédiaire nitramide,  $\text{NH}_2\text{NO}_2$  qui génère, à son tour, le protoxyde d'azote et une molécule d'eau. Brower et

al.,<sup>60</sup> à la suite de nombreuses expériences, suggérèrent en 1989 que la décomposition du nitrate d'ammonium se produisait selon deux chemins différents, en fonction de la température. D'après eux, à température inférieure à 290°C, le nitrate d'ammonium se décompose à travers un mécanisme ionique alors qu'à température plus élevée, un mécanisme homolytique de décomposition de l'acide nitrique (étape cinétiquement déterminante) est la voie la plus probable. L'énergie d'activation observée passe de 28,2 kcal mol<sup>-1</sup> à basse température, à 46,1 kcal mol<sup>-1</sup> à haute température, ce qui correspond à l'énergie de la liaison N-O de l'acide nitrique. Dans le mécanisme radicalaire à haute température, suite à l'homolyse de la liaison N-O de l'acide nitrique, le radical OH· réagit avec l'ammoniac produit auparavant, pour former une molécule d'eau et un radical amidogène (NH<sub>2</sub>·). Ce dernier, par combinaison avec le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>·), forme un intermédiaire nitramide qui se décomposera comme proposé par Davies et Abrahams.<sup>148</sup>

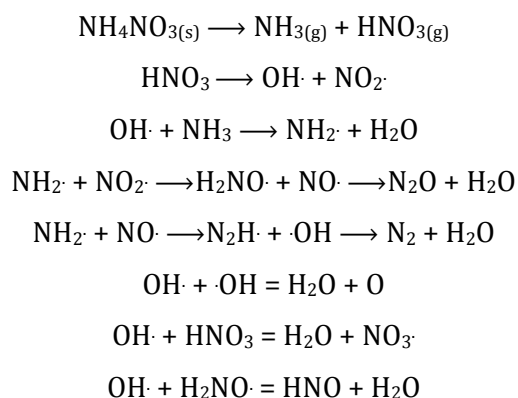


Une confirmation de ces mécanismes de réaction, à haute température, fut donnée en 2005 par Sinditskii et al.<sup>47</sup> qui conduisirent une étude sur le mécanisme de combustion et le rôle des additifs dans la décomposition du nitrate d'ammonium. De plus, il est intéressant de souligner que les expériences conduites par Brower et al., attestant des résultats déjà connus,<sup>58,149</sup> mirent en évidence que le nitrate d'ammonium ne se décompose pas lorsqu'il est complètement sec et que l'eau et l'ammoniac inhibent la décomposition du nitrate d'ammonium, tandis que l'acide nitrique la catalyse.

Les essais de calorimétrie de Turcotte et al.,<sup>59</sup> révélèrent également que l'ajout d'eau augmente de 22 à 38°C la température de début de décomposition du nitrate d'ammonium et que les essais en creusets ouverts présentent généralement une température de début de décomposition légèrement plus basse (de 4 à 13°C) grâce à l'évaporation de l'eau et de l'ammoniac, permettant la formation d'une solution acide.

Une étude de 2009 qui eut pour but de créer un modèle cinétique de la réaction de décomposition du nitrate d'ammonium sublimé,<sup>61</sup> proposa qu'en phase gaz, la décomposition du sel soit nettement dominée par la simple décomposition homolytique en ammoniac et acide nitrique et non par un mécanisme impliquant des ions nitrates. À partir des produits comme N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub>, caractérisés au cours de l'expérience, Park et al.<sup>61</sup> basèrent leur modèle cinétique sur l'hypothèse que la décomposition du NA mène à la formation d'une quantité

équivalente de  $\text{NH}_3$  et  $\text{HNO}_3$  et sur l'idée que la réaction est amorcée par la décomposition de  $\text{HNO}_3$  et suivie par des réactions en chaîne dont les plus importantes sont détaillées ci-dessous :



Enfin en avril 2014, une étude basée sur une analyse expérimentale couplée à un modèle cinétique (en phase condensée et en phase gaz)<sup>150</sup> conduit afin d'élucider le rôle des conditions opératoires sur la décomposition du nitrate d'ammonium, indique que les réactions impliquant la nitramide et l'acide nitrique jouent un rôle important dans la décomposition.

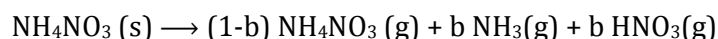
Comme on peut le voir, bien que des études mécanistiques et cinétiques aient été réalisées par plusieurs auteurs sur la décomposition du nitrate d'ammonium, un mécanisme de décomposition du nitrate d'ammonium, capable de justifier son comportement chimique ainsi que les produits caractérisés expérimentalement, n'est pas clairement défini. L'étude théorique présentée ici, cherche à apporter sa contribution à la compréhension du phénomène de décomposition du nitrate d'ammonium pur.

## 2. Modélisation du nitrate d'ammonium

Bien qu'il s'agisse d'un solide, présent sous forme de cristaux incolores et inodores, l'étude sur la décomposition du nitrate d'ammonium a été conduite en considérant une seule molécule, en phase gaz et à température ambiante.

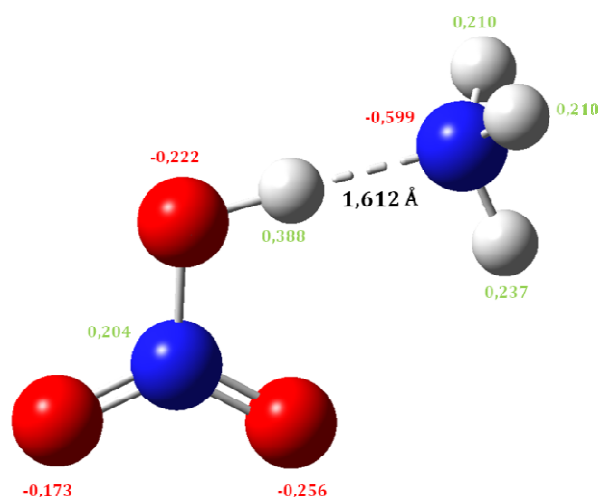
En effet, l'utilisation de ce modèle simplifié, nécessaire afin d'entreprendre une étude d'une telle ampleur, repose sur l'idée, répandue en littérature,<sup>45</sup> selon laquelle la réaction de décomposition du nitrate d'ammonium a lieu à partir des molécules de  $\text{NH}_4\text{NO}_3(g)$ ,  $\text{NH}_3(g)$  et  $\text{HNO}_3(g)$  présentes<sup>151,152</sup> dans la couche de vapeur qui se forme en équilibre avec le solide, surtout suite à un réchauffement du sel. De plus, la caractérisation de la décomposition des molécules énergétiques, en phase gazeuse, fournit de précieuses indications sur les processus chimiques élémentaires impliqués dans l'explosion.

Il a été démontré<sup>153</sup> que le processus de vaporisation d'un échantillon de  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$  pur a lieu en passant simultanément par une étape de sublimation (ayant un  $\Delta G$  de  $11,9 \text{ kcal mol}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) et une étape de décomposition ( $\Delta G$  de  $22,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ), menant respectivement à la formation des molécules gazeuses de nitrate d'ammonium, d'ammoniac et d'acide nitrique :



D'après les calculs effectués au cours de ce travail de thèse sur le nitrate d'ammonium en phase gaz et avec le protocole calculatoire CBS-QB3,<sup>127</sup> on s'aperçoit que le nitrate d'ammonium en phase gaz est stable sous forme de complexe acide nitrique - ammoniac unis par une liaison hydrogène. La liaison hydrogène a lieu entre l'hydrogène de l'acide et l'azote de l'ammoniac, comme observé dans la Figure 12, et présente une longueur de  $1,612 \text{ \AA}$ . Il s'agit d'une liaison très forte, car elle est  $0,3 \text{ \AA}$  plus courte qu'une liaison hydrogène typique, comme par exemple celle qui se forme dans le dimère de l'eau ( $1,96 \text{ \AA}$ ).

Ces résultats confirment les calculs obtenus au niveau MP2 effectués par Nguyen et al.<sup>154</sup>, qui montrent d'ailleurs que la formation des deux ions séparés en phase gaz ( $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_3^-$ ) implique une augmentation d'énergie de décomposition de  $27,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  alors que dans l'eau, le complexe présente une énergie supérieure seulement de  $1,76 \text{ kcal mol}^{-1}$  par rapport à la paire d'ions, stabilisée par le solvant.



**Figure 12 : Structure d'équilibre du nitrate d'ammonium en phase gaz. En rouge et vert, les charges Mulliken des atomes. [Ces travaux, CBS-QB3]**

Les calculs réalisés indiquent que des changements géométriques importants ont lieu au moment de la formation du complexe par rapport aux monomères isolés, ammoniac et acide nitrique. Les changements les plus notables sont une augmentation de  $0,06 \text{ \AA}$  de la longueur de la liaison O-H de l'acide nitrique et un déplacement bathochrome de  $831 \text{ cm}^{-1}$  de la fréquence du

mode de vibration d'élongation de cette même liaison. Ces deux modifications sont une indication de l'affaiblissement de la liaison O-H de l'acide lors de la formation d'une liaison hydrogène avec l'ammoniac. De la même manière, la longueur de la liaison N-OH qui diminue de 0,07 Å dans le complexe jusqu'à atteindre la valeur de 1,34 Å tend vers la valeur de la longueur de liaison des deux N=O (à savoir 1,19 Å) présents dans la molécule d'acide. Les changements géométriques dans le fragment NH<sub>3</sub> sont moins significatifs et seule une augmentation de 0,003 Å de la longueur de toutes les liaisons N-H est observée.

Une fois la structure 3D de la molécule du nitrate d'ammonium obtenue, son mécanisme de décomposition a été caractérisé.

### 3. Mécanisme de décomposition du nitrate d'ammonium

Le mécanisme de décomposition du nitrate d'ammonium a d'abord été étudié au niveau de calcul CBS-QB3<sup>127</sup> dans le but de déterminer la surface d'énergie potentielle et tous les points stationnaires, c'est-à-dire les minima et les états de transitions (TS). Ces énergies et les paramètres structuraux ont ensuite été utilisés comme référence pour un benchmark de fonctionnelles et de bases afin d'évaluer le protocole calculatoire le plus adapté à l'étude de la réactivité des systèmes impliquant le nitrate d'ammonium.

Le complexe acide nitrique - ammoniac, que l'on vient de décrire, est le seul *minimum* stable identifié sur la surface d'énergie potentielle pour le nitrate d'ammonium. Pour cela, en plus d'être le point de départ du chemin réactionnel, il sera la référence énergétique pour tous les points stationnaires identifiés le long du mécanisme de réaction, représenté dans la Figure 13, de la page suivante :



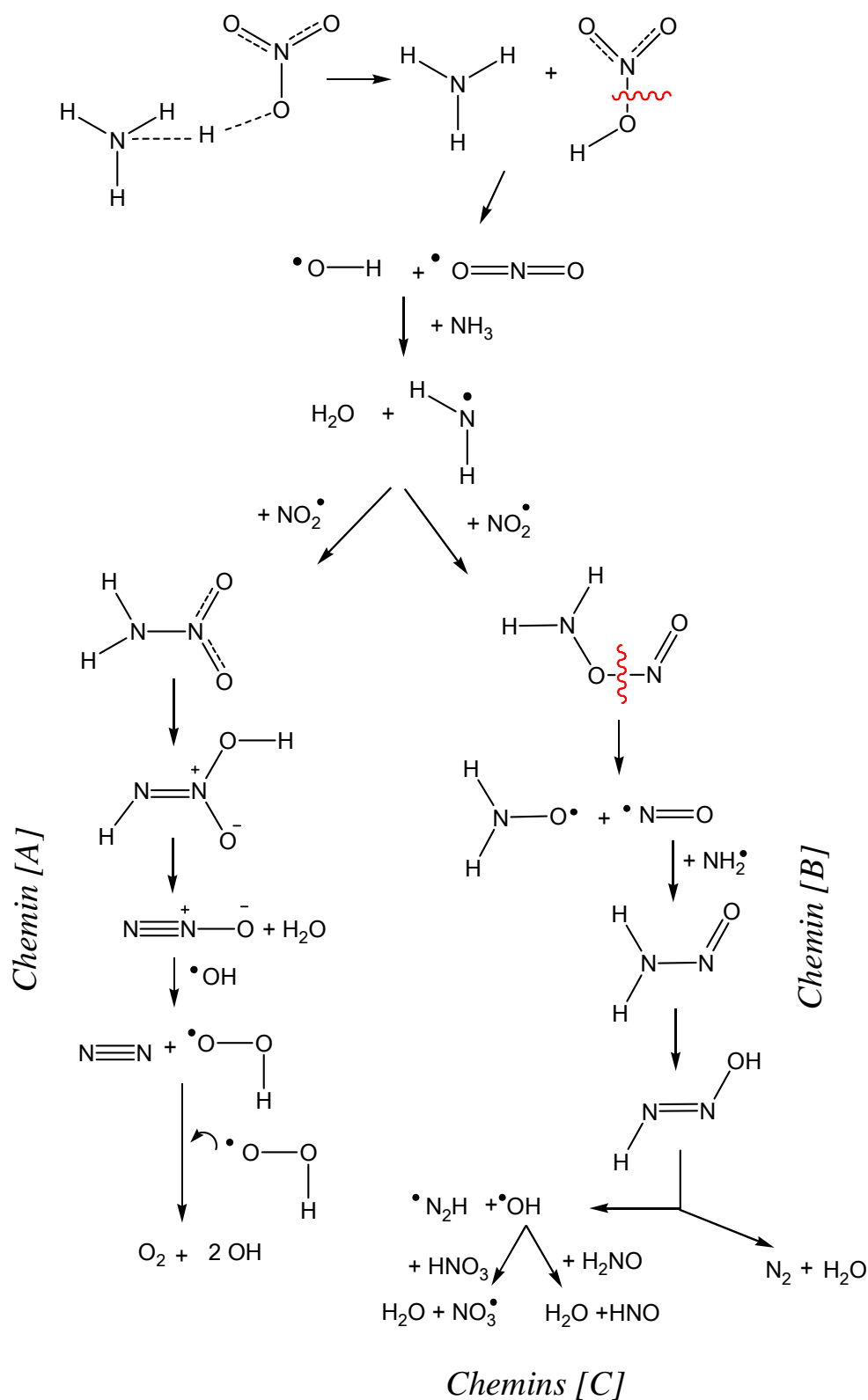
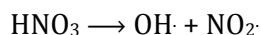


Figure 13 : Chemins réactionnels pour la décomposition du nitrate d'ammonium

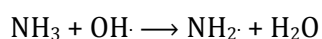
La première étape du mécanisme de décomposition du nitrate d'ammonium est la dissociation endothermique en ammoniac et acide nitrique, correspondant à une énergie libre de Gibbs de

3,3 kcal mol<sup>-1</sup> et une enthalpie de 12,3 kcal mol<sup>-1</sup>, en très bon accord avec la valeur expérimentale publiée ( $\Delta H = 11,7$  kcal mol<sup>-1</sup>).<sup>47</sup>

L'acide nitrique est ensuite soumis à une dissociation homolytique de la liaison N-O ( $\Delta G = 39,2$  kcal mol<sup>-1</sup>) qui mène à la formation des radicaux de dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>·) et oxhydryle (OH·).

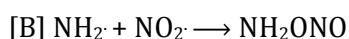
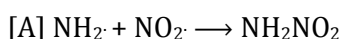


Le radical oxhydryle ainsi formé, oxyde la molécule d'ammoniac provenant de la première étape de décomposition pour générer le radical amidogène (NH<sub>2</sub>·) et une molécule d'eau en passant par un état de transition, TS1, de 2,5 kcal mol<sup>-1</sup>.

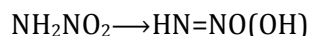


Sur cet état de transition, une étude de diagnostic T1 a été réalisée et une valeur de 0,032 a été obtenue. Bien que 0,02 soit normalement considérée comme la valeur seuil pour déterminer si la molécule présente une nature multi-configurationnelle,<sup>101</sup> des valeurs jusqu'à 0,05 peuvent être acceptées lorsque l'on est en présence de radicaux,<sup>102,103</sup> ce qui signifie qu'une approche mono-configurationnelle est bien adaptée au traitement du système.

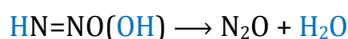
Par la suite, deux couplages radicalaires entre NH<sub>2</sub>· et NO<sub>2</sub>· peuvent se produire afin de former deux intermédiaires différents (NH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>NONO), le premier étant plus stable que le deuxième de 18,8 kcal mol<sup>-1</sup> en termes d'énergie libre de Gibbs. À partir de cette étape, on peut distinguer deux chemins de réaction différents, qui seront indiqués par la suite comme [A] et [B].



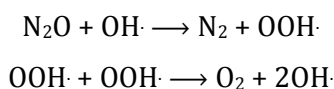
Dans le chemin [A], la nitramide NH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> subit une isomérisation céto-énolique, en passant par un état de transition TS2<sub>A</sub> de 38,2 kcal mol<sup>-1</sup>, pour former l'intermédiaire HN=NO(OH).



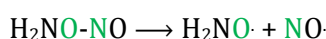
Ce dernier subit un réarrangement (les atomes impliqués sont représentés en bleu dans l'équation) en passant par un état de transition TS3<sub>A</sub> de 30,6 kcal mol<sup>-1</sup>, produisant une molécule d'eau et le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O).



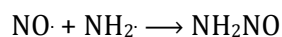
La décomposition ultérieure de  $\text{N}_2\text{O}$  en  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$  est promue par la présence des radicaux oxhydryle et peroxyhydryle.



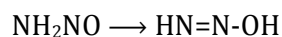
Dans le chemin [B], à partir de l'intermédiaire  $\text{H}_2\text{NO}-\text{N}=\text{O}$ , une coupure homolytique de la liaison  $\text{O}-\text{N}$  mène à la production des radicaux dihydronitroxide  $\text{H}_2\text{NO}\cdot$  et monoxyde d'azote  $\text{NO}\cdot$ .



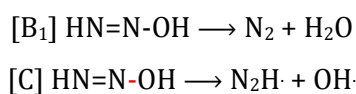
Par couplage radicalaire,  $\text{NO}\cdot$  réagit avec  $\text{NH}_2\cdot$  (formé précédemment) pour produire l'intermédiaire  $\text{H}_2\text{N}-\text{N}=\text{O}$ .



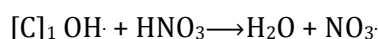
Cette molécule, à travers une isomérisation nitro-nitrite ayant un  $\text{TS2}_\text{B}$  de  $32,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , génère l'intermédiaire  $\text{HN}=\text{N}-\text{OH}$ .



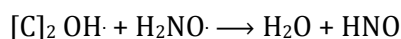
L'intermédiaire  $\text{HN}=\text{N}-\text{OH}$  pourra se décomposer  $[\text{B}_1]$  à travers un  $\text{TS3}_\text{B}$  de  $20,8 \text{ kcal mol}^{-1}$  en  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , mais il pourra également subir une coupure homolytique [C] de la liaison  $\text{N}-\text{OH}$  menant à la formation des radicaux  $\text{N}_2\text{H}\cdot$  et  $\text{OH}\cdot$ . À partir de  $\text{N}_2\text{H}\cdot$  et  $\text{OH}\cdot$ , le chemin de décomposition nommé [C] a lieu.



Le radical  $\text{OH}\cdot$  peut réagir avec deux molécules différentes (chemins  $[\text{C}]_1$ ,  $[\text{C}]_2$ ). Dans le chemin  $[\text{C}]_1$ , l'hydroxyle réagit ( $\text{TS3}_{\text{C}1} = 10,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) avec l'acide nitrique afin de former l'eau et le radical  $\text{NO}_3\cdot$  :



Dans le chemin  $[\text{C}]_2$ , il peut au contraire réagir avec le radical  $\text{H}_2\text{NO}\cdot$  ( $\text{TS3}_{\text{C}2} = 7,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) pour produire de l'eau et une molécule de nitroxy  $\text{HNO}$  (monomère de l'acide hyponitrique).



Les énergies mises en jeu dans les chemins [A], [B] et [C] et le profil d'énergie pour la décomposition du nitrate d'ammonium, en CBS-QB3, sont présentés dans le Tableau 7 et dans la Figure 14 ci-dessous :

**Tableau 7 : Énergies relatives de décomposition du nitrate d'ammonium obtenues avec la méthode CBS-QB3**

	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$
<b>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></b>	0,0	0,0	0,0
<b>NH<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub></b>	13,8	12,3	3,3
<b>NO<sub>2</sub> + OH</b>	67,8	62,3	42,5
<b>TS1</b>	71,8	63,0	45,0
<b>NH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O</b>	53,0	47,3	27,7
<b>NH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub></b>	- 4,7	- 5,0	-12,3
<b>TS2<sub>A</sub></b>	37,3	33,4	25,9
<b>HN=NO(OH)</b>	5,1	4,6	-2,8
<b>TS3<sub>A</sub></b>	40,4	35,9	27,8
<b>N<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O</b>	-42,4	-44,1	-57,5
<b>N<sub>2</sub> + OOH</b>	-65,5	-66,9	-85,4
<b>O<sub>2</sub> + OH</b>	-85,8	-85,1	-91,5
<b>H<sub>2</sub>NONO</b>	16,7	15,0	6,5
<b>H<sub>2</sub>NO + NO</b>	35,1	31,3	11,6
<b>H<sub>2</sub>N-N=O</b>	-16,5	-16,3	-25,4
<b>TS2<sub>B</sub></b>	17,9	15,1	6,7
<b>HN=N-OH</b>	-16,1	-15,3	-23,9
<b>TS3<sub>B</sub></b>	10,0	6,6	-3,1
<b>N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O</b>	-90,2	-91,8	-110,2
<b>N<sub>2</sub>H + OH</b>	38,8	33,9	14,4
<b>TS3<sub>C1</sub></b>	52,6	43,9	24,9
<b>H<sub>2</sub>O + NO<sub>3</sub></b>	-65,5	-71,2	-100,1
<b>TS3<sub>C2</sub></b>	48,6	41,3	21,9
<b>HNO + H<sub>2</sub>O</b>	8,2	-0,1	-30,0

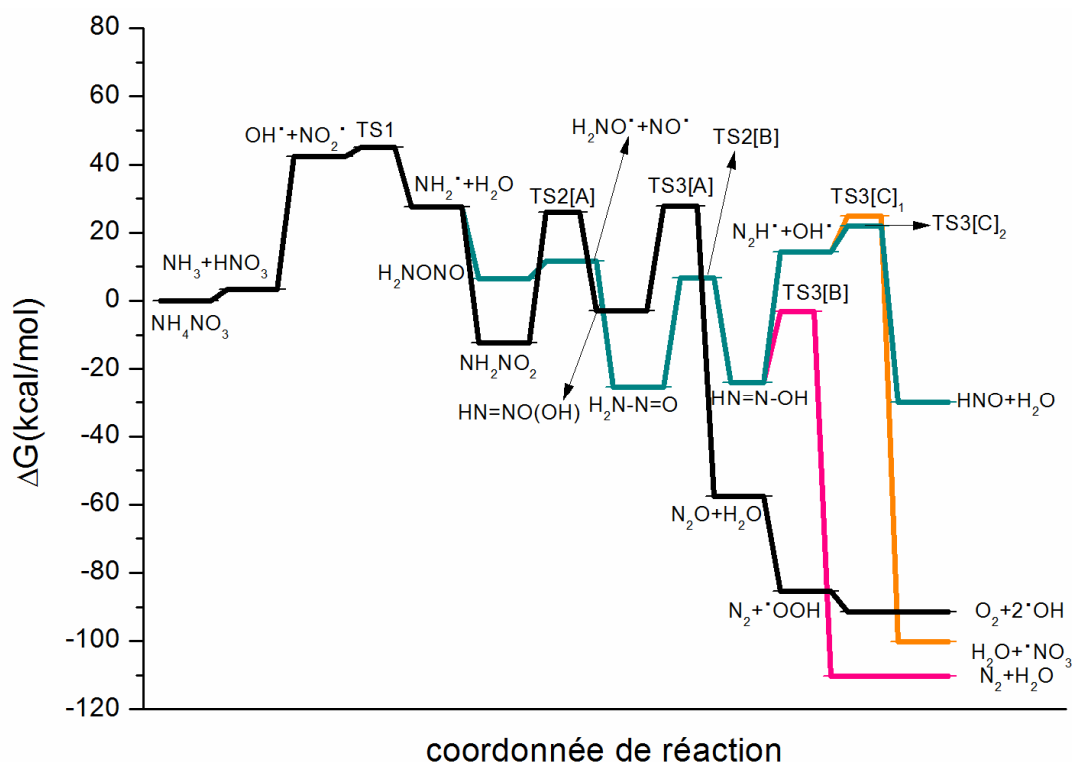


Figure 14 : Profils énergétiques CBS-QB3<sup>127</sup> pour la décomposition du nitrate d'ammonium

En Figure 14, on peut observer que la réaction est globalement exothermique, mais que son initiation dépend de sa capacité à franchir une première barrière énergétique de 39,2 kcal mol<sup>-1</sup> (en terme d'énergie libre de Gibbs, au niveau CBS-QB3). Cette barrière énergétique, incontestablement élevée à température et pression ordinaires, suggère que la décomposition du nitrate d'ammonium (NA) pur n'est pas une réaction spontanée et cela expliquerait la raison pour laquelle le sel (pur) est généralement considéré comme un produit stable et utilisable de manière sûre.<sup>42,43</sup>

Les calculs confirment que l'étape limitante du mécanisme de décomposition du nitrate d'ammonium pur est l'homolyse de l'acide nitrique, comme déjà suggéré par Sinditskii et al. en 2005.<sup>47</sup> Plus exactement, les résultats obtenus lors de cette thèse, montrent que c'est le clivage homolytique de la liaison N-O de l'acide qui présente la barrière à 39,2 kcal mol<sup>-1</sup> la plus élevée du mécanisme. Afin de vérifier si d'autres types de rupture de la molécule d'acide nitrique ayant une énergie plus faible peuvent se produire, une étude théorique des scissions possibles (en H<sup>•</sup> + NO<sub>3</sub><sup>•</sup>, en NO<sub>2</sub><sup>•</sup> + OH<sup>•</sup>, en H<sup>•</sup> + NO<sub>3</sub>) a été réalisée.

La Figure 15 montre qu'en phase gaz, l'homolyse de la liaison N-O reste la voie la plus probable, malgré une barrière énergétique d'environ 40 kcal mol<sup>-1</sup>.

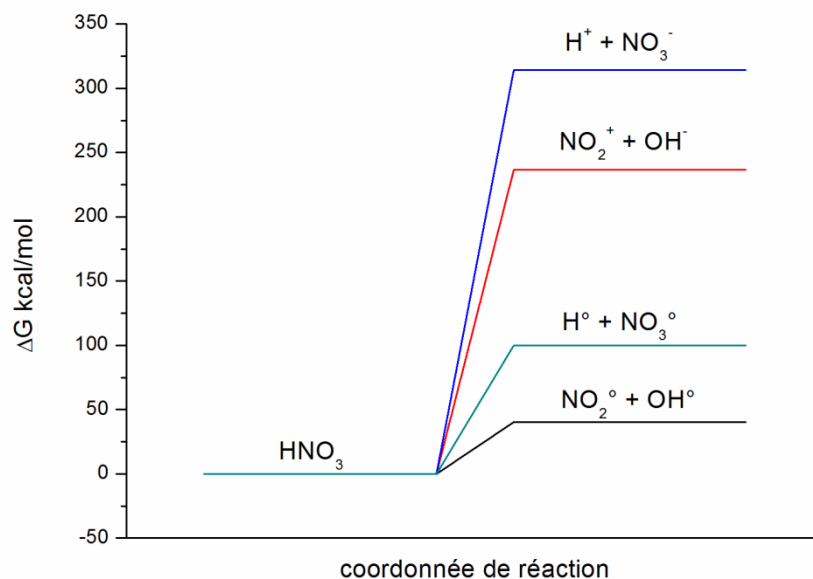


Figure 15 : Chemins réactionnels possibles pour la décomposition de l'acide nitrique

Enfin, les produits des réactions mises en avant par le mécanisme de décomposition envisagé correspondent pour la plupart aux produits caractérisés expérimentalement, notamment  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $N_2O$  (décrits par Park et al.)<sup>61</sup> et encore  $NO_2$  et  $NO$  détectés par spectroscopie de masse par Skarlis et al.<sup>150</sup>

En conclusion, l'étude théorique conduite a permis de clarifier le phénomène de décomposition du nitrate d'ammonium pur, très nébuleux en littérature, et de parvenir à l'identification d'un mécanisme de réaction dans lequel on retrouve les produits décrits en littérature et on confirme la stabilité du sel (en conditions standard), constatée lors des essais expérimentaux.

Etant donné qu'une étude CBS-QB3 n'est pas toujours envisageable du fait des coûts de calculs très importants qu'elle engendre, un benchmark des différentes méthodes DFT a été réalisé pour les réactions mises en évidence pour la décomposition du nitrate d'ammonium pur, afin d'identifier une fonctionnelle DFT capable de conjuguer précision et temps de calcul raisonnable.

## 4. Benchmark DFT

Le benchmark DFT réalisé au cours de cette thèse a pour objectif l'identification de la combinaison base - fonctionnelle DFT capable de décrire au mieux le système nitrate d'ammonium, c'est-à-dire la combinaison montrant l'écart le plus faible par rapport à la méthode CBS-QB3<sup>127</sup> (utilisée jusqu'ici) et à la méthode des clusters couplés CCSD(T),<sup>111</sup> considérées comme références dans la description du chemin de décomposition du sel.

#### 4.1. Bases utilisées

Dans une étape préliminaire, une étude de convergence des résultats vis-à-vis de la base utilisée à été menée et trois bases appartenant à la famille de Pople, à savoir 6-31G(d), 6-31+G(d,p) et 6-311+G(2d,2p),<sup>97,98</sup> ont été testées sur des géométries précédemment optimisées avec la fonctionnelle hybride B3LYP.<sup>120</sup> Il s'agit de deux bases à double valence, présentant des fonctions de polarisation de type d sur chaque atome lourd (6-31G(d)), ou des fonctions de polarisation de type d et p sur les atomes lourds et l'hydrogène ainsi que des fonctions diffuses (6-31+G(d,p)) et d'une base à triple valence présentant deux fonctions de type d et deux fonctions de type p sur les atomes lourds et sur l'hydrogène en plus des fonctions diffuses (6-311+G(2d,2p)).

D'après les résultats obtenus (Tableau 8), la base qui décrit au mieux le système, et qui sera celle retenue pour la suite de l'étude est celle constituée par le plus grand nombre de fonctions de polarisation et de fonctions diffuses, i.e. 6-311+G(2d,2p). Toutefois, il est intéressant de remarquer que les 3 bases fournissent des résultats relativement cohérents en termes d'énergies avec ceux précédemment obtenus par les calculs CBS-QB3.

L'erreur de superposition de base (BSSE, *Basis Set Superposition Error*), susceptible de se produire lorsque l'on utilise une base finie, a également été évaluée pour la molécule de nitrate d'ammonium,  $\text{NH}_3 \cdots \text{HNO}_3$  et présente une valeur de 2,2 kcal mol<sup>-1</sup> pour 6-31G(d), 1,4 kcal mol<sup>-1</sup> pour 6-31+G(d,p) et enfin 0,5 kcal mol<sup>-1</sup> pour 6-311+G(2d,2p). De manière prévisible, cette erreur est plus significative pour des bases plus petites.

Tableau 8 : Energies relatives (kcal mol<sup>-1</sup>) pour la réaction de décomposition du nitrate d'ammonium obtenues en utilisant trois bases différentes

	6-31G(d)	6-31+G(d,p)	6-311+G(2d,2p)	CBS-QB3
	$\Delta E$	$\Delta E$	$\Delta E$	$\Delta E$
<b>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></b>	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>NH<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub></b>	17,5	15,3	13,0	13,8
<b>NO<sub>2</sub> + OH</b>	69,5	64,1	62,1	67,8
<b>TS1</b>	72,7	66,7	64,7	71,8
<b>NH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O</b>	63,7	55,5	52,7	53,0
<b>NH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub></b>	9,3	1,7	-0,1	-4,7
<b>TS2<sub>A</sub></b>	51,7	42,8	41,8	37,3
<b>HN=NO(OH)</b>	20,9	12,3	10,3	5,1
<b>TS3<sub>A</sub></b>	56,1	44,2	42,2	40,4
<b>N<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O</b>	-16,2	-29,4	-34,2	-42,4
<b>N<sub>2</sub> + OOH</b>	-39,1	-51,5	-57,1	-65,5
<b>O<sub>2</sub> + 2OH</b>	-52,5	-63,2	-68,3	-85,8
<b>H<sub>2</sub>NONO</b>	29,9	24,1	22,9	16,7
<b>H<sub>2</sub>NO + NO</b>	47,2	37,4	35,8	35,1
<b>H<sub>2</sub>N-N=O</b>	-4,8	-14,9	-14,0	-16,5
<b>TS2<sub>B</sub></b>	29,9	20,1	21,6	17,9
<b>HN=N-OH</b>	0,0	-11,9	-12,2	-16,1
<b>TS3<sub>B</sub></b>	28,6	14,3	13,6	10,0
<b>N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O</b>	-62,4	-77,4	-81,9	-90,2
<b>N<sub>2</sub>H + OH</b>	52,1	38,8	37,4	38,8
<b>TS3<sub>C1</sub></b>	59,9	46,0	44,9	52,6
<b>H<sub>2</sub>O + NO<sub>3</sub></b>	-26,5	-63,0	-64,3	-65,5
<b>TS3<sub>C2</sub></b>	65,7	47,2	44,6	48,6
<b>HNO + H<sub>2</sub>O</b>	32,5	13,7	10,5	8,2
<b>MAE CBS-QB3</b>	16,4	5,7	4,5	
<b>BSSE</b>	2,2	1,4	0,5	



## 4.2. Les fonctionnelles

Une fois la base choisie, les performances d'un groupe significatif de fonctionnelles ont été analysées pour identifier celles qui représentent mieux les propriétés liées à la réactivité du nitrate d'ammonium en considérant d'abord les barrières et les énergies de réaction et ensuite les constantes de vitesse.

### 4.2.1. Thermochimie

Afin d'identifier le protocole le plus adapté pour la description du mécanisme de décomposition du nitrate d'ammonium, de nombreuses familles de fonctionnelles ont été testées sur le chemin de réaction détaillé dans les paragraphes précédents. Il s'agit des hybrides globales comme B3LYP,<sup>120</sup> PBE0,<sup>122</sup> M06,<sup>121</sup> M06-HF,<sup>155</sup> M06-L,<sup>156</sup> M06-2X,<sup>126</sup> mPW1PW,<sup>157</sup> mPW1K,<sup>158</sup> X3LYP,<sup>159</sup> O3LYP,<sup>160</sup> et BMK,<sup>161</sup> des fonctionnelles hybrides à séparation de portée comme CAM-B3LYP,<sup>123</sup> LC- $\omega$ PBE,<sup>124</sup>  $\omega$ B97,<sup>162</sup> et  $\omega$ B97X,<sup>162</sup> et enfin des fonctionnelles double hybrides comme B2PLYP<sup>125</sup> et PBE0-DH.<sup>163</sup> Un tableau résumant les caractéristiques principales (% échange HF, % corrélation MP2) des fonctionnelles sélectionnées est présenté dans la suite :

Tableau 9 : Principales caractéristiques des fonctionnelles traitées

Fonctionnelle	% échange HF	% corrélation MP2	Références
<b>Hybrides globales</b>			
<b>B3LYP</b>	20	-	[120]
<b>PBE0</b>	25	-	[122]
<b>M06</b>	27	-	[121]
<b>M06-HF</b>	100	-	[155]
<b>M06-L</b>	0	-	[156]
<b>M06-2X</b>	54	-	[126]
<b>mPW1PW</b>	25	-	[157]
<b>mPW1K</b>	42,8	-	[158]
<b>X3LYP</b>	21	-	[159]
<b>O3LYP</b>	12	-	[160]
<b>BMK</b>	42	-	[161]
<b>Hybrides à séparation de portée</b>			
<b>CAM-B3LYP</b>	19/65	-	[123]
<b>LC-<math>\omega</math>PBE</b>	0/100	-	[124]
<b><math>\omega</math>B97X</b>	16/100	-	[162]
<b><math>\omega</math>B97</b>	0/100	-	[162]
<b>Doubles hybrides</b>			
<b>B2PLYP</b>	53	27	[125]
<b>PBE0-DH</b>	50	12,5	[163]

**(i) Précision sur le calcul d'énergie**

L'ensemble du mécanisme de décomposition du nitrate d'ammonium a été étudié à travers des calculs des points d'énergie (*single point*), réalisés à partir de géométries préalablement optimisées au niveau B3LYP/6-311+G(2d,2p), afin d'évaluer la précision sur le calcul d'énergie d'activation et de réaction. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux observés par la méthode CBS-QB3 ainsi qu'aux calculs de points d'énergie réalisés au niveau CCSD(T)/6-311+G(2d,2p) sur des géométries optimisées, elles aussi, au niveau B3LYP/6-311+G(2d,2p).

A titre d'exemple, une comparaison entre les énergies électroniques obtenues avec les fonctionnelles B2PLYP, M06-2X, BMK, LC- $\omega$ PBE et CAM-B3LYP et celles obtenues avec la méthode CBS-QB3 pour chaque point stationnaire de la réaction de décomposition du nitrate d'ammonium est montrée dans le Tableau A1 en Annexe 3.

Étant donné que le comportement des fonctionnelles pour la prédiction des énergies se montre très similaire pour chacune des réactions impliquées dans le mécanisme de décomposition du nitrate d'ammonium, il est possible de restreindre l'étude sur l'influence de la méthode à l'évaluation des erreurs moyennes absolues (MAE pour *Mean Absolute Error*) sur tout le chemin de décomposition, comme présenté en Figure 16 :

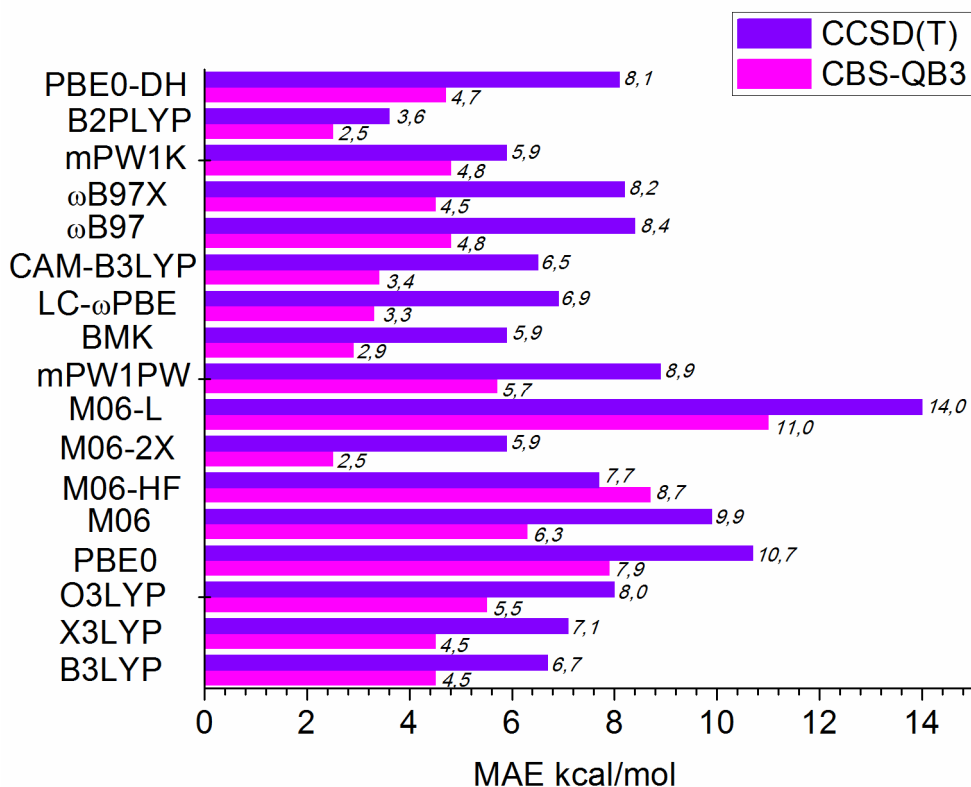


Figure 16 : Erreur Moyenne Absolue (MAE) pour les points d'énergie obtenus à partir des structures optimisées au niveau B3LYP/6-311+G(2d,2p). Les méthodes CBS-QB3 et CCSD(T) sont, ici utilisées en tant que références

La Figure 16 montre que les fonctionnelles présentant les déviations les plus faibles par rapport à la méthode CBS-QB3 sont B2PLYP et M06-2X (2,5 kcal mol<sup>-1</sup>), suivies par BMK (2,9 kcal mol<sup>-1</sup>), LC- $\omega$ PBE (3,3 kcal mol<sup>-1</sup>) et CAM-B3LYP (3,4 kcal mol<sup>-1</sup>) et les résultats sont confirmés lorsque la méthode CCSD(T) est utilisée comme référence.

Concernant B2PLYP, ses bonnes performances sont en adéquation avec la forme de la fonctionnelle d'échange et corrélation, puisque les double hybrides sont supposées constituer le plus haut niveau actuellement atteint de l'échelle de Perdew,<sup>115</sup> ainsi que le plus précis. Cependant, de bonnes barrières sont également prédites par les hybrides globales comme BMK et M06-2X. Il s'agit de fonctionnelles globalement caractérisées par un grand pourcentage d'échange Hartree-Fock, respectivement de 42% et 54%, ce qui souligne l'importance déjà mise en avant,<sup>164,165</sup> de la présence d'échange Hartree-Fock pour l'évaluation des énergies de réaction.

Quant aux fonctionnelles à séparation de portée, LC- $\omega$ PBE et CAM-B3LYP sont celles qui montrent le meilleur accord avec les valeurs de référence, parmi les quatre testées.

Les fonctionnelles dites à séparation de portée combinent normalement les bons résultats observés pour les fonctionnelles hybrides avec la correction à longue portée proposée par Tawada et al.,<sup>166</sup> permettant de corriger le comportement asymptotique du potentiel d'échange, pour lui donner une forme en  $1/r$ . L'interaction d'échange à courte portée, c'est-à-dire pour des électrons proches les uns des autres, est associée à la région à longue portée via une fonction d'erreur standard de la forme :

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (2.96)$$

Le premier terme correspond aux interactions à courte portée et intègre l'interaction d'échange DFT, tandis que le deuxième terme inclut les interactions d'échange orbitale-orbitale, et s'applique aux interactions à longue distance.

Dans la fonctionnelle LC- $\omega$ PBE, l'échange HF n'est présent qu'à longue portée (0/100) et une valeur  $\mu$  (ici nommée  $\omega$ ), définissant la limite entre courte et longue portée, est déterminée comme étant égal à 0,42 bohr<sup>-1</sup>. Dans la fonctionnelle CAM-B3LYP, l'échange HF est présent à la fois à longue et à courte portée (19/65) et une valeur  $\mu$  de 0,33 bohr<sup>-1</sup> définit la frontière entre la courte et la longue portée. De plus, d'après la Figure 16, il est évident que toutes les fonctionnelles montrent une déviation plus importante par rapport aux résultats obtenus avec la méthode CCSD(T) que pour ceux obtenus avec la méthode CBS-QB3. Cela est probablement dû au fait que si la première méthode est basée sur une fonction d'onde propre ( $\Psi_{CC}$ ) et donc plus précise, la deuxième consiste en une méthode combinée ayant à son origine un calcul DFT. Etant basée sur des calculs B3LYP, corrigés ensuite par des calculs d'énergie au niveau MP2, MP4 et CCSD(T), il n'est pas surprenant que la méthode CBS-QB3 présente des résultats plus proches de ceux obtenus avec les différentes fonctionnelles d'échange et corrélation testées.

## **(ii) Précision concernant les géométries**

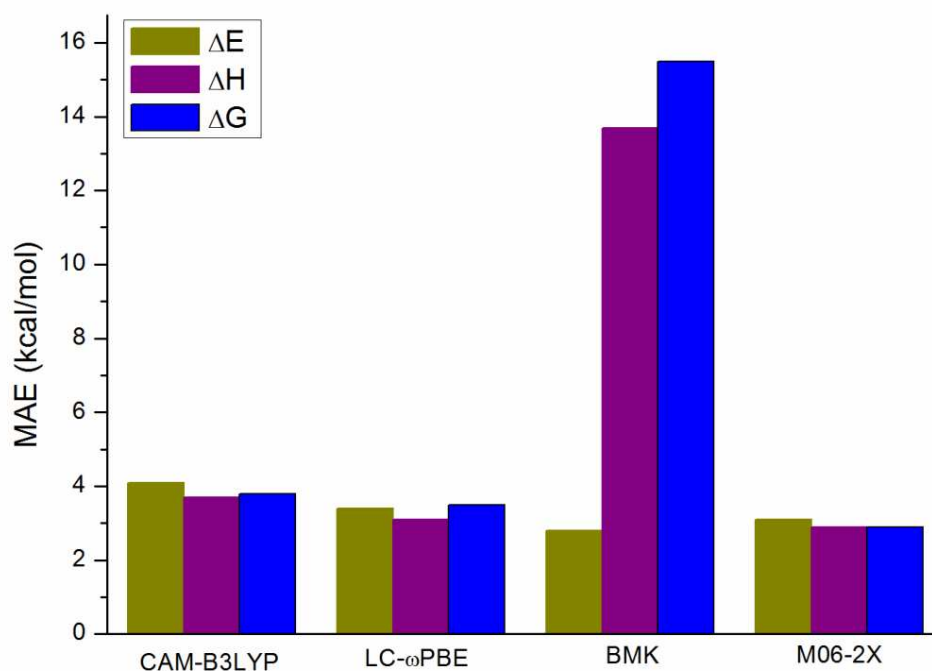
Dans un deuxième temps, les structures de tous les points stationnaires (minima et états de transition) identifiés sur le chemin de décomposition du nitrate d'ammonium ont été optimisés en utilisant les fonctionnelles qui ont démontrées être les plus performantes pour le calcul d'énergie : B2PLYP, M06-2X, BMK, LC- $\omega$ PBE et CAM-B3LYP.

Bien que la fonctionnelle double hybride B2PLYP ait montré une très bonne précision sur l'estimation de l'énergie, elle n'a pas été retenue pour la suite de l'étude du benchmark pour plusieurs raisons. Tout d'abord, l'amélioration obtenue grâce à la contribution MP2 dans l'énergie de corrélation est quasiment négligeable (par rapport à M06-2X), dans le cadre du jeu

de réactions étudiées, surtout si l'on considère le coût beaucoup plus important des calculs utilisant une double hybride. De plus, les méthodes basées sur une approche *post Hartree-Fock* de type MP2 sont connues pour leurs difficultés à donner une description correcte des structures radicalaires et des chemins de dissociation des liaisons. De ce fait, les fonctionnelles doubles hybrides, caractérisées par un pourcentage important de corrélation MP2, pourraient présenter le même défaut. Par conséquent, en raison de la nature des réactions impliquées dans la décomposition du nitrate d'ammonium, seules les performances des hybrides globales et des hybrides à séparation de portée les plus performantes ont été étudiées de manière approfondie. Un tableau qui résume les valeurs trouvées en termes d'énergie électronique, enthalpie et enthalpie libre de Gibbs, avec les quatre fonctionnelles, ainsi qu'une figure (Figure 17) qui représente la MAE par rapport au CBS-QB3 sont présentés ci-dessous :

**Tableau 10 : Énergies relatives (kcal mol<sup>-1</sup>) de la réaction de décomposition du nitrate d'ammonium obtenues après un calcul d'optimisation et de fréquences avec quatre fonctionnelles DFT différentes.**

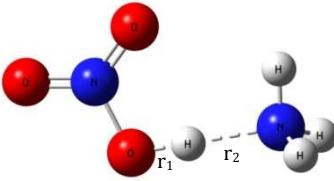
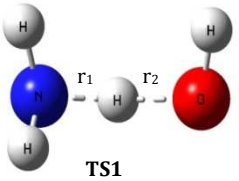
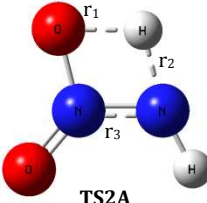
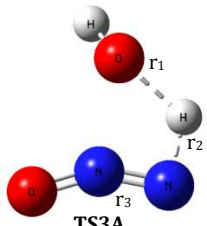
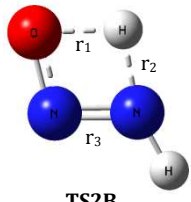
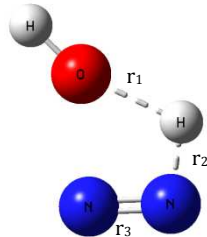
	CAM-B3LYP			LC- $\omega$ PBE			BMK			M06-2X		
	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$
<b>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></b>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>NH<sub>3</sub>+HNO<sub>3</sub></b>	14,6	13,1	4,0	13,9	12,5	3,5	13,6	-2,0	-10,9	15,3	14,0	4,9
<b>NO<sub>2</sub>+OH</b>	66,3	60,6	40,7	67,3	61,5	41,7	66,3	46,3	26,5	70,7	65,1	45,1
<b>TS1</b>	69,7	60,8	42,5	72,0	63,3	46,1	71,7	48,1	29,6	76,4	67,8	49,6
<b>NH<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O</b>	54,6	48,3	26,9	53,6	47,3	27,1	55,1	34,2	12,4	59,0	52,8	31,9
<b>NH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub></b>	-1,8	-2,7	-12,2	-3,9	-4,8	-13,1	-3,9	-19,3	-29,3	-1,9	-2,6	-11,6
<b>TS2A</b>	40,8	36,3	26,8	38,3	33,8	25,5	39,1	20,0	9,9	40,6	36,2	27,0
<b>HN=NO(OH)</b>	9,1	8,0	-1,5	8,3	7,2	-1,0	7,0	-8,6	-18,7	7,5	6,7	-2,3
<b>TS3A</b>	46,4	41,1	30,7	49,6	44,2	35,2	48,9	28,8	18,0	48,6	43,4	33,8
<b>N<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>O</b>	-32,8	-35,3	-50,0	-32,2	-34,7	-48,5	-33,6	-51,4	-65,2	-35,5	-37,7	-51,6
<b>N<sub>2</sub>+OOH</b>	-51,3	-54,4	-68,0	-59,0	-60,9	-75,4	-62,3	-79,3	-93,7	-63,6	-65,1	-79,6
<b>O<sub>2</sub>+2OH</b>	-64,3	-67,3	-76,4	-69,4	-68,9	-71,0	-73,9	-88,5	-90,6	-79,5	-78,6	-80,7
<b>H<sub>2</sub>NONO</b>	-21,9	19,9	9,5	21,8	19,9	10,9	19,2	2,9	-7,5	20,4	18,7	9,0
<b>H<sub>2</sub>NO+NO</b>	34,4	30,0	7,9	33,5	29,0	7,6	33,5	14,6	-7,8	35,9	31,6	10,1
<b>H<sub>2</sub>N-N=O</b>	-16,3	-16,6	-28,5	-17,4	-17,7	-28,8	-18,7	-33,5	-45,9	-16,2	-16,4	-27,9
<b>TS2B</b>	19,6	16,3	5,2	17,9	14,7	4,3	18,1	0,2	-11,3	19,7	16,5	5,9
<b>HN=N-OH</b>	-14,7	-14,4	-25,7	-14,9	-14,5	-25,1	-17,2	-31,5	-43,2	-16,3	-15,9	-26,7
<b>TS3B</b>	14,4	10,4	-1,6	18,9	14,8	3,2	15,7	-3,2	-16,0	15,2	11,0	-0,7
<b>N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O</b>	-84,2	-86,4	-107,0	-83,5	-85,8	-106,2	-87,2	-104,1	-125,2	-89,0	-91,2	-111,7
<b>N<sub>2</sub>H+OH</b>	36,5	31,0	8,8	37,8	32,4	10,8	36,1	16,0	-6,6	37,5	32,1	10,4
<b>TS3C<sub>1</sub></b>	47,4	38,1	17,1	52,0	43,2	23,1	49,1	25,0	3,7	51,9	43,0	22,9
<b>H<sub>2</sub>O+NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	-65,5	-72,0	-102,5	-64,5	-70,6	-100,7	-67,1	-88,2	-119,1	-62,5	-68,6	-98,7
<b>TS3C<sub>2</sub></b>	48,8	40,7	18,3	53,2	45,1	23,3	51,0	28,0	5,1	54,5	46,3	24,4
<b>HNO+H<sub>2</sub>O</b>	10,3	1,3	-31,2	10,9	1,9	-30,6	8,6	-15,1	-48,0	10,2	-1,1	-31,3

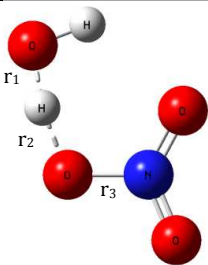
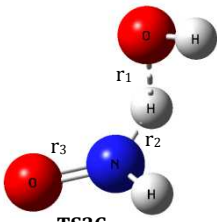


**Figure 17 : Erreur moyenne absolue sur la thermodynamique de décomposition du nitrate d'ammonium. Calculs réalisés avec la base 6-311+G(2p,2d), référence CBS-QB3**

L'une des caractéristiques importantes parmi les résultats obtenus est la déviation significative constatée avec la fonctionnelle BMK en termes d'enthalpie et d'énergie libre de Gibbs, d'autant plus remarquable que les énergies électroniques correspondantes sont, au contraire, relativement proches des valeurs obtenues avec la référence CBS-QB3 ou avec les autres fonctionnelles testées. On pourrait avancer l'hypothèse que la fonctionnelle BMK induit une erreur dans les calculs des fréquences harmoniques des intermédiaires de réactions, ce qui donne une contribution vibrationnelle aux termes d'enthalpie et d'énergie libre de Gibbs faussée, comme déjà démontré en littérature pour des réactions de transfert de proton.<sup>167</sup> Mis à part BMK, on observe que si M06-2X reproduit le mieux les valeurs obtenues par la référence CBS-QB3 (MAE  $\Delta E$  3,1 kcal mol<sup>-1</sup>, MAE  $\Delta H$  2,9 kcal mol<sup>-1</sup>, MAE  $\Delta G$  2,9 kcal mol<sup>-1</sup>), les deux fonctionnelles restantes fournissent des performances relativement proches à la fois pour les énergies électroniques, pour les enthalpies et pour les énergies libres de Gibbs, ce qui indique qu'elles calculent correctement toutes les contributions thermodynamiques.

Le Tableau 11, indique les paramètres géométriques principaux, à savoir les distances entre les atomes impliqués dans les réactions étudiées et les fréquences imaginaires des états de transition, calculés pour le chemin de décomposition du nitrate d'ammonium:

Géométries	CAM-B3LYP	LC- $\omega$ PBE	BMK	M06-2X	CBS-QB3
 <p><b>NH<sub>3</sub>—HNO<sub>3</sub></b></p>	$r_1 = 1,02 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,64 \text{ \AA}$	$r_1 = 1,02 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,63 \text{ \AA}$	$r_1 = 1,02 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,66 \text{ \AA}$	$r_1 = 1,03 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,61 \text{ \AA}$	$r_1 = 1,02 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,67 \text{ \AA}$
 <p><b>TS1</b></p>	$r_1 = 1,14 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,28 \text{ \AA}$ $\omega = 1315i$	$r_1 = 1,12 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,30 \text{ \AA}$ $\omega = 1345i$	$r_1 = 1,15 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,26 \text{ \AA}$ $\omega = 1535i$	$r_1 = 1,12 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,31 \text{ \AA}$ $\omega = 1142i$	$r_1 = 1,16 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,26 \text{ \AA}$ $\omega = 1252i$
 <p><b>TS2A</b></p>	$r_1 = 1,31 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,29 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,30 \text{ \AA}$ $\omega = 1988i$	$r_1 = 1,30 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,28 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,30 \text{ \AA}$ $\omega = 1963i$	$r_1 = 1,30 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,28 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,31 \text{ \AA}$ $\omega = 1996i$	$r_1 = 1,31 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,28 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,30 \text{ \AA}$ $\omega = 1948i$	$r_1 = 1,31 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,28 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,31 \text{ \AA}$ $\omega = 1932i$
 <p><b>TS3A</b></p>	$r_1 = 1,48 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,13 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,17 \text{ \AA}$ $\omega = 1339i$	$r_1 = 1,45 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,15 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,17 \text{ \AA}$ $\omega = 1574i$	$r_1 = 1,47 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,14 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,19 \text{ \AA}$ $\omega = 1473i$	$r_1 = 1,45 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,16 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,18 \text{ \AA}$ $\omega = 1628i$	$r_1 = 1,47 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,15 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,19 \text{ \AA}$ $\omega = 1255$
 <p><b>TS2B</b></p>	$r_1 = 1,35 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,30 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,26 \text{ \AA}$ $\omega = 1964i$	$r_1 = 1,34 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,29 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,26 \text{ \AA}$ $\omega = 1957i$	$r_1 = 1,34 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,28 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,27 \text{ \AA}$ $\omega = 1876i$	$r_1 = 1,35 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,28 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,26 \text{ \AA}$ $\omega = 1937i$	$r_1 = 1,36 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,31 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,27 \text{ \AA}$ $\omega = 1894i$
 <p><b>TS3B</b></p>	$r_1 = 1,57 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,13 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,14 \text{ \AA}$ $\omega = 1106i$	$r_1 = 1,52 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,14 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,14 \text{ \AA}$ $\omega = 1267i$	$r_1 = 1,54 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,14 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,14 \text{ \AA}$ $\omega = 1222i$	$r_1 = 1,54 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,14 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,14 \text{ \AA}$ $\omega = 1356i$	$r_1 = 1,55 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,14 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,15 \text{ \AA}$ $\omega = 1108i$

Géométries	CAM-B3LYP	LC- $\omega$ PBE	BMK	M06-2X	CBS-QB3
 <p>TS3C<sub>1</sub></p>	$r_1 = 1,15 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,18 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,36 \text{ \AA}$ $\omega = 2021i$	$r_1 = 1,13 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,20 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,35 \text{ \AA}$ $\omega = 2152i$	$r_1 = 1,15 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,19 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,35 \text{ \AA}$ $\omega = 2230i$	$r_1 = 1,13 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,20 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,36 \text{ \AA}$ $\omega = 2278i$	$r_1 = 1,22 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,14 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,37 \text{ \AA}$ $\omega = 1639i$
 <p>TS3C<sub>2</sub></p>	$r_1 = 1,51 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,06 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,20 \text{ \AA}$ $\omega = 1037i$	$r_1 = 1,50 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,07 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,20 \text{ \AA}$ $\omega = 1136i$	$r_1 = 1,52 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,06 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,21 \text{ \AA}$ $\omega = 1207i$	$r_1 = 1,51 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,06 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,20 \text{ \AA}$ $\omega = 1189i$	$r_1 = 1,55 \text{ \AA}$ $r_2 = 1,06 \text{ \AA}$ $r_3 = 1,21 \text{ \AA}$ $\omega = 911i$

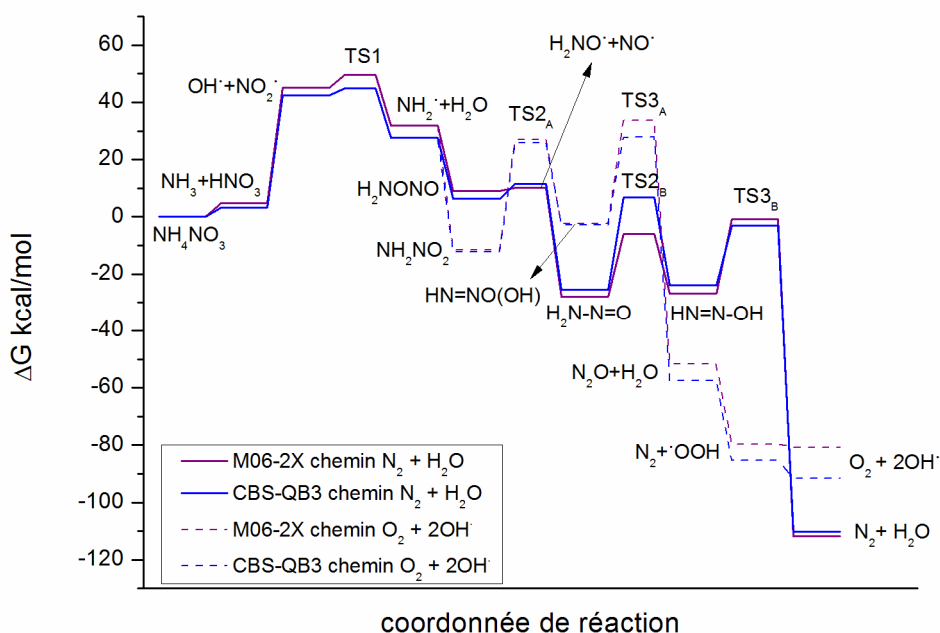
**Tableau 11 : Les principaux paramètres géométriques des points stationnaires dans la décomposition du nitrate d'ammonium**

Il apparaît clairement que les quatre fonctionnelles décrivent bien la structure du système et fournissent des paramètres géométriques et des fréquences proches et en bon accord avec ceux obtenus avec le CBS-QB3. Toutefois, étant donné qu'en termes énergétiques la fonctionnelle M06-2X se distinguait parmi les quatre au niveau énergétique (Figure 17), elle semble être la meilleure candidate pour la suite de l'étude.

Une comparaison directe entre les énergies obtenues avec la référence CBS-QB3 et la fonctionnelle M06-2X, pour chaque point stationnaire de la réaction de décomposition du nitrate d'ammonium pur, fournie dans le Tableau A2 en Annexe III, montre un excellent accord entre les deux méthodes sur l'ensemble du mécanisme.

À titre d'exemple, un profil d'énergie libre de Gibbs pour deux des chemins réactionnels identifiés dans la décomposition du nitrate d'ammonium (Figure 14) est montré en Figure 18 :





**Figure 18 : Profil d'énergie libre de Gibbs pour deux des chemins de réaction de la décomposition du nitrate d'ammonium, obtenus avec la méthode CBS-QB3 (en bleu) et avec la fonctionnelle M06-2X (en violet)**

Les bonnes performances de la fonctionnelle M06-2X en termes d'estimation des barrières des réactions en ce qui concerne la description du chemin de décomposition du nitrate d'ammonium, font de cette fonctionnelle hybride globale, en association avec la base triple valence 6-311+G(2d,2p), un choix pertinent pour le protocole calculatoire à utiliser dans la suite des calculs. Néanmoins, une étude de référence centrée sur la cinétique sera utile pour confirmer son niveau de précision concernant l'estimation des constantes de vitesse des réactions impliquées dans la décomposition du nitrate d'ammonium.

#### 4.2.2. Cinétique

Afin d'évaluer les performances des fonctionnelles en termes cinétiques, en vue d'une analyse des constantes de vitesse des réactions plus importantes pour la compréhension du phénomène d'incompatibilité chimique, un jeu composé de dix réactions concernant des espèces présentes, ou très semblables aux espèces présentes, dans le chemin de décomposition du nitrate d'ammonium ou dans les réactions d'incompatibilité de ce même composé a été défini. Puisque toutes les constantes cinétiques expérimentales des réactions mises en évidence dans le chemin de décomposition du nitrate d'ammonium ne sont pas présentes dans la base de données du NIST (*National Institute of Standards and Technology*),<sup>168</sup> utilisée comme référence, d'autres réactions ont été envisagées. Il s'agit des réactions pour lesquelles les valeurs des constantes de vitesse signalées sur la base de données du NIST, sont fournies par de nombreuses études

expérimentales et théoriques et qui concernent des espèces azotées (comme le nitrate d'ammonium) ou carbonyles (comme le dichloroisocyanurate de sodium, une molécule dont la réactivité sera décrite dans le Chapitre 4). En étendant l'ensemble des substances présentes par rapport au seul nitrate d'ammonium, ce jeu des réactions confère un caractère plus général au benchmark et le rend pertinent non seulement à la décomposition de ce sel mais aussi à l'étude d'autres substances avec lesquelles il est incompatible.

Le jeu de réactions choisi est représenté dans le Tableau 12.

**Tableau 12 : Jeu des réactions choisies pour le benchmark cinétique ayant des constantes cinétiques définies dans la base de données du NIST<sup>168</sup>**

Réactions		
<b>R1</b>	$\text{HNO}_3 + \text{OH} \cdot \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{NO}_3$	$k = 1,50\text{E}^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
<b>R2</b>	$\text{HNO}_3 + \text{Cl} \cdot \longrightarrow \text{HCl} + \cdot\text{NO}_3$	$k = 6,21\text{E}^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
<b>R3</b>	$\text{NH}_3 + \text{Cl} \cdot \longrightarrow \text{HCl} + \cdot\text{NH}_2$	$k = 1,05\text{E}^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
<b>R4</b>	$\text{NH}_3 + \text{OH} \cdot \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{NH}_2$	$k = 1,60\text{E}^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
<b>R5</b>	$\text{NH}_3 + \text{O} \cdot \longrightarrow \text{OH} + \cdot\text{NH}_2$	$k = 4,37\text{E}^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
<b>R6</b>	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl} \cdot \longrightarrow \cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$	$k = 5,20\text{E}^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
<b>R7</b>	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \cdot \longrightarrow \cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$k = 2,81\text{E}^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
<b>R8</b>	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} \cdot \longrightarrow \text{HOCH}=\text{CH}$	$k = 8,30\text{E}^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
<b>R9</b>	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \cdot \longrightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$k = 7,75\text{E}^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
<b>R10</b>	$\text{CH}_2\text{O} + \cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}$	$k = 6,14\text{E}^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Les réactions R1 à R5 concernent des réactions mettant en jeu des molécules d'ammoniac ou d'acide nitrique, composants clefs dans la décomposition du nitrate d'ammonium, en interaction avec des radicaux hydroxyle, oxygène ou chlore. Les radicaux oxygénés ont été choisis parce qu'ils se forment au cours de la décomposition du nitrate d'ammonium alors que les radicaux chlorés ont été choisis parce qu'ils figurent parmi les principaux composés incompatibles avec le nitrate d'ammonium.

Les réactions R6 à R10 impliquent, au contraire, des composés carbonyle (caractérisés par des liaisons simples, doubles ou par des groupement aldéhydes) en interaction avec ces mêmes radicaux. Ces composés ont été choisis non seulement pour conférer un caractère plus général à l'étude, mais aussi pour évaluer les capacités des fonctionnelles vis-à-vis des composés semblables à ceux qui seront susceptibles de réagir avec le nitrate d'ammonium au cours de cette étude concernant les incompatibilités chimiques.

Dans le cadre de l'analyse cinétique, deux fonctionnelles ont été ajoutées à l'étude. Il s'agit d'une fonctionnelle GGA (*Generalized gradient approximation*), la BLYP,<sup>169</sup> et d'une fonctionnelle

appartenant à la famille des fonctionnelles hybrides globales, la BHandHLYP.<sup>170</sup> Elles ont été ajoutées pour évaluer l'amélioration des performances en fonction de la présence de l'échange HF. En effet, la série BLYP (GGA, 0% HF), B3LYP (hybride, 20% HF), BHandHLYP (hybride, 50% HF) et B2PLYP (double hybride, 53% HF) permet d'observer l'influence de l'échange Hartree-Fock sur les performances des fonctionnelles.

La fonctionnelle BLYP est une GGA à un seul paramètre ( $\beta = 0,0042$  au) proposée par Becke en 1993; la fonctionnelle BHandHLYP est la première hybride globale proposée par le même auteur qui présente une contribution d'échange composée par moitié du terme d'échange DFT et par moitié de l'énergie d'échange calculée en Hartree-Fock. La fonctionnelle B3LYP est une hybride globale implémentée par la suite et caractérisée par un terme correctif Hartree-Fock (20%) à la partie d'échange calculée en DFT ( $E_x^{Dirac}$ ,  $E_x^{B88}$ ) plus un mélange de corrélation calculée par les fonctionnelles VWN (LDA) et LYP (GGA). Enfin, B2PLYP est une double hybride ayant 53% d'échange HF ainsi que 27% de corrélation MP2.

Comme pour l'analyse thermochimique précédemment réalisée, des calculs de points d'énergie ainsi que des calculs d'optimisation et de fréquences ont été effectués avec les différentes fonctionnelles. Les résultats ont été comparés aux valeurs obtenues avec la méthode CCSD(T) et aux valeurs tabulées dans la base de données du NIST.<sup>168</sup>

### **(i) Précision sur le calcul d'énergie**

Pour commencer, les dix réactions ont été étudiées à travers le calcul des points d'énergie (*single point*) réalisés à partir des géométries préalablement optimisées au niveau B3LYP/6-311+G(2d,2p), et ce afin d'évaluer la précision des fonctionnelles sur le calcul d'énergie d'activation (en  $\Delta E$ ) par rapport à la référence CCSD(T).

**Tableau 13 : Erreur Moyenne Absolue (MAE) en termes des barrières d'activation obtenues par des calculs des point d'énergie à des géométries fixes, préalablement optimisées au niveau B3LYP/6-311+G(2d,2p). Les valeurs obtenues avec la méthode CCSD(T) sont utilisées comme références.**

Fonctionnelles	%HF	MAE $\Delta E$ (kcal mol <sup>-1</sup> ) point d'énergie
<b>BLYP</b>	-	5,14
<b>B3LYP</b>	20	3,26
<b>BHandHLYP</b>	50	2,14
<b>B2PLYP</b>	53	1,16
<b>X3LYP</b>	21	3,21
<b>O3LYP</b>	12	3,34
<b>M06-L</b>	0	5,12
<b>M06</b>	27	2,30
<b>M06-HF</b>	100	2,14
<b>M06-2X</b>	54	0,50
<b>mPW1PW</b>	25	3,43
<b>PBE0</b>	25	3,80
<b>BMK</b>	42	0,37
<b>LC-<math>\omega</math>PBE</b>	0/100	0,79
<b>CAM-B3LYP</b>	19/65	1,52
<b><math>\omega</math>B97X</b>	16/100	1,14
<b><math>\omega</math>B97</b>	0/100	0,80

Comme on peut le voir dans le Tableau 13, la présence d'un certain pourcentage d'échange HF dans les fonctionnelles permet une meilleure description des barrières d'activation. En effet, dans le calcul du point d'énergie de la série BLYP, B3LYP, BHandHLYP, B2PLYP, l'erreur moyenne absolue diminue au fur et à mesure en passant d'une valeur de 5,14 kcal mol<sup>-1</sup> pour BLYP à une valeur de 1,16 kcal mol<sup>-1</sup> pour B2PLYP. De plus, il est évident que la fonctionnelle locale M06-L,<sup>156</sup> ne contenant qu'une énergie d'échange PBE à laquelle on additionne l'approximation de spin locale LSDA :

$$E_X^{M06-L} = \sum_{\sigma} \int dr [F_{X\sigma}^{PBE}(\rho_{\sigma}, \nabla \rho_{\sigma}) f(w_{\sigma}) + \varepsilon_{x\sigma}^{LSDA} h_x(x_{\sigma}, z_{\sigma})]$$

présente une des plus grandes déviations (5,12 kcal mol<sup>-1</sup>) par rapport aux résultats CCSD(T). À partir de l'analyse du tableau, il ressort également que les fonctionnelles mises en avant précédemment avec l'étude sur la décomposition du nitrate d'ammonium (BMK, M06-2X, LC-

$\omega$ PBE, CAM-B3LYP) montrent aussi pour ces dix réactions de très bonnes performances d'évaluation des barrières d'activation. En particulier M06-2X, qui s'était révélée être la plus adéquate dans le benchmark précédent, confirme ses performances fournissant une des MAE les plus petites (après celle du BMK) parmi toutes les fonctionnelles testées. De plus, dans ce benchmark, de très bons accords sont également obtenus avec les deux autres fonctionnelles à longue portée analysées, la  $\omega$ B97 et la  $\omega$ B97X. Ces deux fonctionnelles, qui posent la limite entre courte portée et longue portée à  $0,4 \text{ bohr}^{-1}$  et  $0,3 \text{ bohr}^{-1}$  respectivement, se différencient par la présence ( $\omega$ B97X) ou l'absence ( $\omega$ B97) d'un pourcentage d'échange HF à courte portée.

### (ii) Précision sur les géométries

Dans un deuxième temps, des calculs d'optimisation et de fréquences ont également été réalisés afin d'évaluer la précision sur les géométries des intermédiaires impliqués dans le jeu des réactions étudiées.

**Tableau 14 : Erreur Moyenne Absolue (MAE) en termes des barrières d'activation obtenues par des calculs d'optimisation. Les valeurs obtenues avec la méthode CCSD(T) sont utilisées comme références.**

Fonctionnelles	%HF	MAE $\Delta E$ (kcal mol <sup>-1</sup> ) optimisation	MAE $\Delta E$ (kcal mol <sup>-1</sup> ) point d'énergie
<b>BLYP</b>	-	<b>5,17</b>	5,14
<b>B3LYP</b>	20	<b>3,26</b>	3,26
<b>BHandHLYP</b>	50	<b>2,46</b>	2,14
<b>B2PLYP</b>	53	<b>2,14</b>	1,16
<b>X3LYP</b>	21	<b>3,24</b>	3,21
<b>O3LYP</b>	12	<b>3,42</b>	3,34
<b>M06-L</b>	0	<b>5,31</b>	5,12
<b>M06</b>	27	<b>2,20</b>	2,30
<b>M06-HF</b>	100	<b>2,35</b>	2,14
<b>M06-2X</b>	54	<b>0,53</b>	0,50
<b>mPW1PW</b>	25	<b>3,47</b>	3,43
<b>PBE0</b>	25	<b>3,81</b>	3,80
<b>BMK</b>	42	<b>0,36</b>	0,37
<b>LC-<math>\omega</math>PBE</b>	0/100	<b>0,90</b>	0,79
<b>CAM-B3LYP</b>	19/65	<b>1,64</b>	1,52
<b><math>\omega</math>B97X</b>	16/100	<b>1,18</b>	1,14
<b><math>\omega</math>B97</b>	0/100	<b>0,95</b>	0,80

Sur le Tableau 14 on peut remarquer que, bien que l'ordre de performances des fonctionnelles BLYP, B3LYP, BHandHLYP et B2PLYP reste inchangé dans le calcul d'optimisation d'énergie, confirmant ainsi l'importance de l'échange HF, les erreurs moyennes absolues (MAE) deviennent généralement plus importantes par rapport aux calculs des points d'énergie. L'écart le plus important entre le résultat d'un calcul du point d'énergie et le résultat d'un calcul d'optimisation ( $\Delta\text{MAE} = 0,98 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), est obtenu avec la fonctionnelle B2PLYP, qui effectivement ne reproduit pas très fidèlement les géométries CCSD(T).

En analysant les  $\Delta G$  obtenus avec les différentes fonctionnelles testées par rapport aux  $\Delta G$  obtenus avec la méthode CCSD(T) et aux  $\Delta G$  obtenus à partir des données expérimentales (Figure 19), on s'aperçoit que les écarts sont similaires par rapport aux deux références et que globalement les fonctionnelles montrent des MAE plus petites lorsqu'on les compare aux valeurs CCSD(T). Seules B2PLYP, LC- $\omega$ PBE,  $\omega$ B97,  $\omega$ B97X, M06-2X, BMK et M06-HF montrent un meilleur accord avec les résultats expérimentaux extrapolés du NIST, et cela est d'autant plus évident pour M06-2X (écart égal à  $0,69 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) et pour BMK (écart égal à  $0,59 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

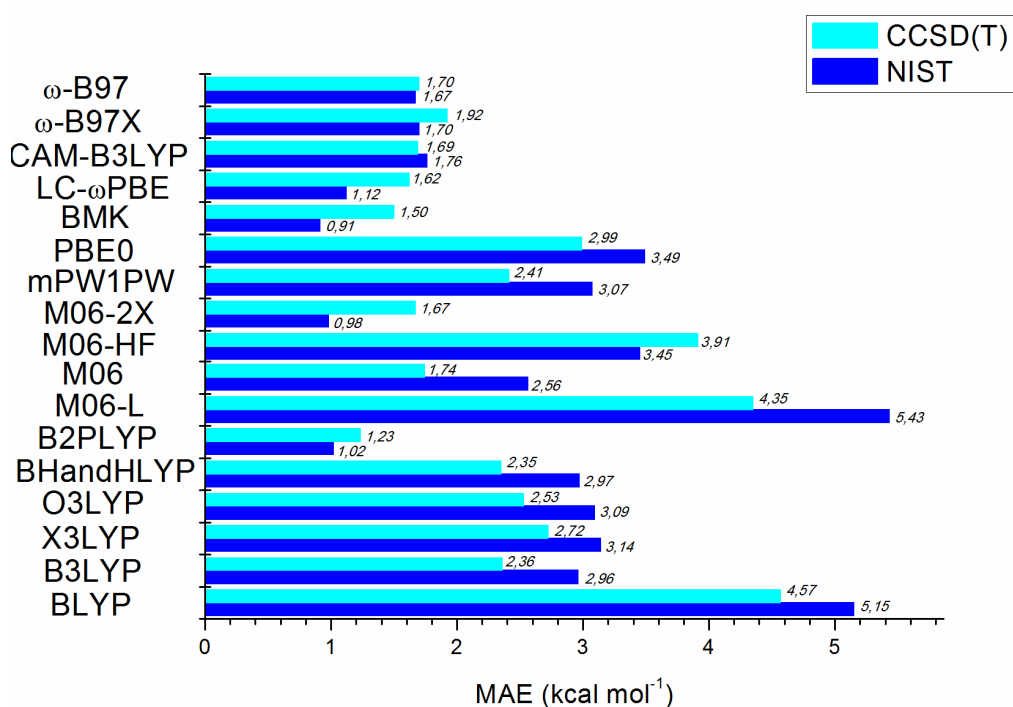
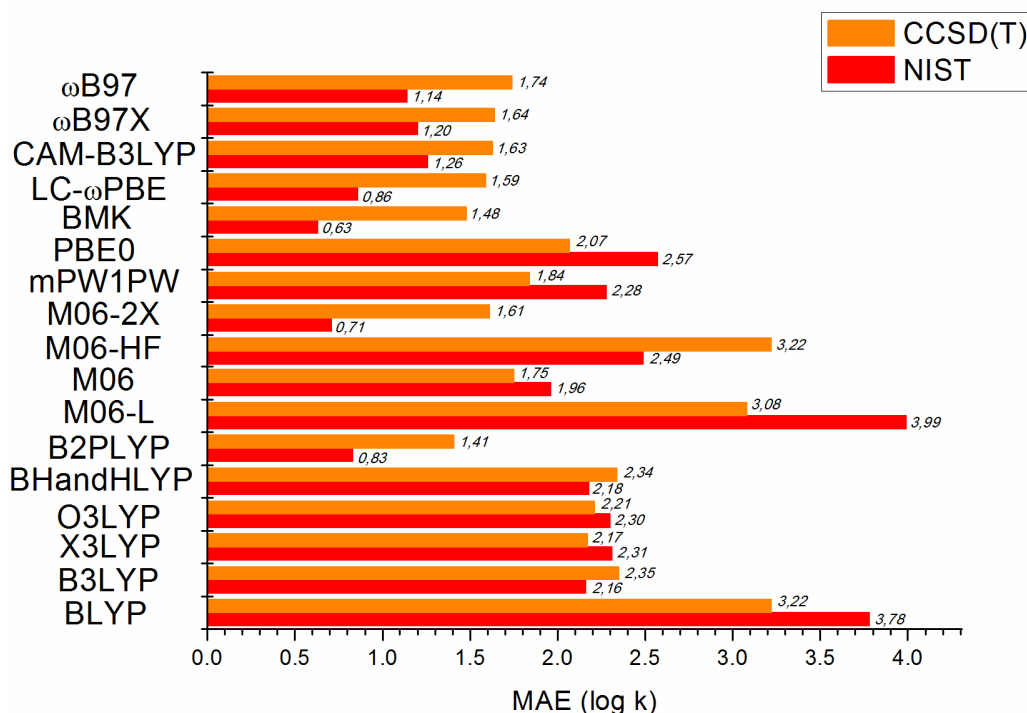


Figure 19 : Erreur Moyenne Absolue (MAE) en termes d'énergie libre de Gibbs. Les valeurs CCSD(T) et celles extrapolées des valeurs de  $k$  tabulées sur le site du NIST sont utilisées comme références.

### (iii) Précision sur l'estimation de la constante cinétique

Les constantes de vitesse obtenues avec les fonctionnelles mentionnées ci-dessus, ont été ensuite comparées à celle fournies par la méthode CCSD(T) et à celles répertoriées sur le site du NIST. Les résultats obtenus sont montrés en Figure 20.



**Figure 20 : Erreur Moyenne Absolue (MAE) en termes de constantes de vitesse. Les valeurs de k extrapolées de  $\Delta G$  obtenus avec la méthode CCSD(T) et celles tabulées sur le site du NIST sont utilisées comme références.**

Parmi toutes les fonctionnelles, M06-2X et BMK montrent l'écart le plus important entre la référence CCSD(T) et la référence du NIST qui correspond respectivement à 0,9 et 0,85.

Globalement, les fonctionnelles qui reproduisent le mieux la thermochimie et la cinétique des dix réactions choisies sont B2PLYP, BMK, M06-2X, LC- $\omega$ PBE, CAM-B3LYP,  $\omega$ B97X et  $\omega$ B97. B2PLYP fournit la MAE la plus petite par rapport à la référence CCSD(T) et BMK est la fonctionnelle ayant la MAE la plus petite vis-à-vis des données expérimentales du NIST. La fonctionnelle M06-2X, celle choisie à l'issue du benchmark précédent, montre de très bons résultats également sur ce deuxième benchmark, à la fois en termes thermochimiques et cinétiques (la MAE plus élevée étant égal à 1,67 kcal mol<sup>-1</sup> sur le  $\Delta G$  et égal à 1,61 sur le logarithme de k). Cela renforce la conviction de l'utiliser pour la suite des calculs dans l'étude des incompatibilités du nitrate d'ammonium. Inversement, avec une MAE qui atteint 5,15 kcal mol<sup>-1</sup>, la fonctionnelle BLYP, la seule GGA parmi les fonctionnelles analysées, est mise en difficulté dans le jeu de réactions choisies. Cela dit, les résultats présentent une nette amélioration dès lors que l'on introduit un pourcentage d'échange Hartree-Fock, c'est-à-dire que l'on utilise B3LYP. Étonnement, l'introduction de 50% d'échange Hartree-Fock (avec la fonctionnelle BHandHLYP) n'améliore pas beaucoup les résultats obtenus avec B3LYP, alors que le passage à la double hybride B2PLYP marque une nette différence en termes de précision des résultats, mais aussi, malheureusement, en termes de coût computationnel.

Si on analyse les erreurs absolues moyennes (MAE) de chaque réaction constituant le jeu choisi, on s'aperçoit que les déviations les plus grandes par rapport aux références sont obtenues dans les réactions impliquant des espèces radicalaires chlorées comme la réaction R2 et la réaction R3 du Tableau 11. En effet, la réaction entre l'ammoniac et le radical chlore (R3) présente avec certaines fonctionnelles (notamment M06-HF) des erreurs de sous-estimation jusqu'à - 8 kcal mol<sup>-1</sup> sur une barrière évaluée à 4,6 kcal mol<sup>-1</sup> au niveau CCSD(T), et la réaction entre l'acide nitrique et le radical chlore présente des erreurs allant de + 8,2 kcal mol<sup>-1</sup> (M06-L) à - 5,9 kcal mol<sup>-1</sup> (BLYP) sur une barrière de 6,08 kcal mol<sup>-1</sup> au niveau CCSD(T). Cela est très certainement dû à une mauvaise description des atomes de la famille des halogènes fournie par certaines fonctionnelles.

Une autre réaction caractérisée par de grandes erreurs avec certaines fonctionnelles est la réaction d'addition entre l'acétylène et un radical hydroxyle, qui mène à la formation du radical de l'alcool vinylique (HOCH=CH·). En effet, cette réaction présente des erreurs autour de + 6 kcal mol<sup>-1</sup> en termes de  $\Delta G$  avec les fonctionnelles B3LYP, X3LYP, O3LYP et M06-L et une erreur égale à -6,5 kcal mol<sup>-1</sup> avec la fonctionnelle BLYP. Etant donné que des erreurs plus petites (dans une plage de -1,98 à 3,92 kcal mol<sup>-1</sup>) avaient été calculées lors de l'estimation de l'énergie électronique (point d'énergie) avec ces mêmes fonctionnelles, l'erreur est très probablement due à une mauvaise estimation de l'entropie, perdue suite à l'addition de l'oxygène à la triple liaison.

## 5. Conclusions

La réaction de décomposition du nitrate d'ammonium, étudiée d'une façon théorique au cours de ce travail de thèse, a été détaillée dans ce chapitre.

Dans un premier temps, une étude bibliographique sur le nitrate d'ammonium ainsi qu'une étude de modélisation préliminaire du système ont été conduites. En raison du fait que les réactions les plus importantes du nitrate d'ammonium ont lieu en phase gaz, et qu'il peut se trouver dans cette phase suite à une sublimation à faible énergie, ce sel a été traité au cours de cette étude, non pas comme un solide, mais comme une molécule en phase gaz. Dans un deuxième temps, un mécanisme de réaction pour la décomposition du nitrate d'ammonium capable de clarifier les hypothèses formulées jusqu'à présent, ainsi que d'expliquer les produits identifiés en littérature ou caractérisés grâce aux essais conduits dans le Laboratoire de Recherche Canadien sur les Explosifs (CERL) a été mis en évidence à l'aide de la méthode CBS-QB3. Il s'agit d'un mécanisme dans lequel, après une première étape faiblement endothermique qui mène à la formation de l'ammoniac et de l'acide nitrique, l'homolyse de l'acide nitrique menant à la formation des radicaux OH· et NO<sub>2</sub> a lieu et se révèle être l'étape limitante de la



réaction. Ensuite, par effet de différents réarrangements radicalaires, quatre chemins réactionnels, tous exothermiques et précurseurs des produits caractérisés, ont été identifiés. Le mécanisme mis en évidence, fournit une explication sur la raison pour laquelle le nitrate d'ammonium est d'habitude utilisée de façon sûre. En effet, pour que la réaction de décomposition du nitrate d'ammonium puisse avoir lieu, une barrière énergétique particulièrement haute, (de presque 40 kcal mol<sup>-1</sup>) doit être franchie. Cette barrière énergétique, étape limitante dans le cas d'une réaction spontanée, apparaît donc être l'étape clé pour la compréhension des phénomènes d'incompatibilité chimique du nitrate d'ammonium.

Après avoir mis en évidence le chemin de décomposition du nitrate d'ammonium, un protocole calculatoire a été mis au point afin d'identifier une combinaison de base et fonctionnelle capables de bien reproduire les résultats obtenus avec la méthode CBS-QB3, avec un coût computationnel moins important. Suite à l'identification de la base 6-311+G(2d,2p) comme étant la plus adéquate à l'étude à conduire, 17 fonctionnelles, issues des différents échelons de l'échelle de Perdew (hybrides globales, hybrides à séparation de portée, double hybrides) ont été testées sur le chemin entier de décomposition du nitrate d'ammonium. Parmi elles, seules quatre fonctionnelles ont montré des résultats prometteurs en termes de calcul d'énergie vis-à-vis des réactions analysées, et, parmi ces quatre, celle qui a montré les meilleures performances également en terme d'optimisation d'énergie et de fréquence a été la fonctionnelle hybride globale *meta*-GGA, M06-2X. Dans un deuxième temps, un second benchmark a été effectué afin d'évaluer les performances des fonctionnelles d'un point de vue cinétique. Pour ce deuxième benchmark, un jeu de dix réactions impliquant des transferts d'hydrogène entre des espèces azotées et carbonyliques et des radicaux oxygénés et chlorhydriques a été sélectionné. Les constantes de vitesse calculées ont été comparées aux constantes de vitesse obtenues par la références CCSD(T) et par des données expérimentales du NIST et elles ont confirmé que la fonctionnelle M06-2X, déjà prometteuse suite aux précédents résultats, est aussi performante en terme cinétique sur ce jeu de réactions.

Le protocole calculatoire M06-2X/6-311+G(2d,2p) sera utilisé dans la suite des calculs pour l'analyse des réactions d'incompatibilité du nitrate d'ammonium.

Ce travail a fait l'objet de deux articles parus dans Chemical Engineering Transactions et dans Physical Chemistry Chemical Physics en 2013.

S. Cagnina, P. Rotureau, C. Adamo, "Study of incompatibility of ammonium nitrate and its mechanism of decomposition by theoretical approach", *Chem. Eng. Trans.*, **31**, (2013), 823.

S. Cagnina, P. Rotureau, G. Fayet, C. Adamo, " The ammonium nitrate and its mechanism of decomposition in the gas phase : a theoretical study", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, (2013), 10849.

# Chapitre 4 : L'incompatibilité chimique nitrate d'ammonium- dichloroisocyanurate de sodium

---

Dans ce chapitre, l'incompatibilité entre le nitrate d'ammonium et le dichloroisocyanurate de sodium, mise en avant dans l'analyse de l'accident de l'usine AZF (Toulouse, 2001) fera l'objet d'une étude théorique détaillée. Un mécanisme de réaction entre les deux substances, capable d'expliquer l'incompatibilité identifiée expérimentalement, sera recherché et l'effet de l'eau dans la réaction sera discuté.

## 1. L'accident de l'usine AZF de Toulouse

Une forte explosion provenant de l'usine AZF-Grande Paroisse se produisit le 21 septembre 2001 à Toulouse.<sup>171</sup> Il s'agit de la plus importante catastrophe industrielle survenue en France depuis la Seconde Guerre mondiale et le bilan fut très lourd : 31 morts, dont 22 travaillant au sein de l'usine, quelques 3000 blessés et 30000 logements atteints. Sur le plan économique, 1300 entreprises furent touchées à des degrés divers par la catastrophe et 960 emplois furent supprimés. La cartographie établie par les Architectes de l'Urgence montre que la zone concernée par les retombées de la catastrophe couvre près d'un tiers de la ville de Toulouse. Des vitres furent retrouvées jusqu'à 6 km du hangar 221 où 300 tonnes de nitrate d'ammonium explosèrent, creusant un cratère de forme ovale de 70 mètres de long, 40 mètres de large et de 5 à 6 mètres de profondeur.<sup>172</sup>

L'usine AZF fut créée en 1924 sous l'égide de l'Office National Industriel de l'Azote (ONIA). En 1991, elle devint à 80% une filiale d'Elf ATOCHEM et fut finalement rattachée à Total-Fina-Elf SA. Cette installation, aujourd'hui fermée, produisait une grande partie des ammonitrates agricoles et, en plus petites quantités, des nitrates d'ammonium industriels mais également de la mélamine, des résines et des produits chlorés tels que l'acide trichloroisocyanurique (ATCC) et le dichloroisocyanurate de sodium (DCCNa).

L'exploitation du pôle chimique de Toulouse faisait partie d'activités considérées comme dangereuses. À ce titre, son activité était réglementée par la directive européenne dénommée

« Seveso », faisant référence à la catastrophe chimique ayant eu lieu dans cette ville d'Italie, et par la loi française du 19 juillet 1976 relative aux Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE). Elle était donc strictement contrôlée par les inspecteurs de la DRIRE (Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement) et encadrée par un dispositif complet de mesures de prévention et de précaution. Avant de pouvoir ouvrir, une usine de ce type doit obtenir une autorisation de la Préfecture et répondre à de nombreux critères. Elle est ainsi soumise à une enquête publique, qui doit présenter une étude d'impact ainsi qu'une étude des dangers prouvant que les risques et les pollutions sont maîtrisés, et que les distances en matière d'urbanisation sont respectées. De plus, les plans d'urgence, internes et externes, doivent être régulièrement mis à jour.

Cependant, la catastrophe du 21 Septembre 2001 ayant eu lieu malgré les importantes mesures de sécurité prises, a révélé l'existence de nombreuses failles de sécurité. En premier lieu, une explosion de cette ampleur n'avait jamais été anticipée, d'une part parce que les scénarios d'accidents relatifs à l'ensemble du site prenaient surtout en compte le risque toxique lié au chlore et à l'ammoniac et d'autre part, parce qu'il avait été jugé impossible que du nitrate d'ammonium puisse exploser spontanément.<sup>10</sup>

L'explosion fut précédée par des phénomènes de diverses natures (électriques, lumineux, sonores) et accompagnée d'un séisme de magnitude 3,4, d'un faisceau lumineux et d'un bang acoustique (ou de deux bang acoustiques, ou d'un bang acoustique plus un écho) respectivement enregistré, perçu et entendus par les témoins.<sup>173</sup>

Ces différents événements ont porté les experts à faire plusieurs hypothèses concernant l'explosion. En fait, bien que la piste de l'accident chimique ait toujours été celle privilégiée par les autorités, d'autres scénarii furent envisagés. Parmi ceux-ci, la thèse d'un attentat fut émise, la catastrophe s'étant produite dix jours après les attentats du 11 septembre aux États-Unis, suivie par la proposition d'une première explosion souterraine et extérieure à l'usine AZF, due à des bombes dormantes larguées par l'aviation anglaise en 1944. D'autres causes probables, telles qu'une impulsion électromagnétique, la chute d'une météorite ou l'explosion de nappes de vapeurs dérivées de l'hydrazine fabriquée à l'usine SNPE, voisine de l'usine AZF ont également été considérées.<sup>173</sup>

Malgré l'intérêt accordé à l'hypothèse de l'accident chimique, sa dynamique n'est toujours pas connue et plusieurs suppositions sur son déroulement ont été faites au cours du temps.<sup>174</sup> Selon une première hypothèse, la catastrophe a été provoquée par une erreur de manipulation qui aurait conduit un employé à déverser, un quart d'heure avant l'explosion, 500 kg de substance chlorée pour piscine, le dichloroisocyanurate de sodium (DCCNa), produit dans une autre partie de l'usine, sur un tas de nitrate d'ammonium stocké en vrac. Du fait de l'impossibilité de confondre les deux produits, à cause de la puissante odeur de chlore dégagée par le DCCNa, les

experts ont imaginé par la suite un autre scénario, dans lequel les quantités de DCCNa mises en jeu furent ramenées à quelques kilos ayant été négligemment balayés. Cependant, des analyses d'échantillons de sol prélevés dans le hangar ont montré qu'il n'y avait pas de DCCNa présent sur le sol de ce local. Il a en outre été démontré que même si les deux produits possèdent une réactivité extrême, celle-ci ne se manifeste que sous certaines conditions très éloignées de celles qui prévalaient dans le hangar 221 un quart d'heure avant l'explosion : milieu confiné, mélange intime des produits broyés en poudre et forte humidité.<sup>174</sup> De fait, la mise en contact des produits chlorés et du NA, s'ils sont secs, ne provoque aucune réaction.<sup>174</sup> Par contre, en présence d'eau, il peut y avoir formation de trichlorure d'azote ( $\text{NCl}_3$ ), une molécule dangereuse qui explose spontanément à 93°C et qui peut, dans certaines conditions, amorcer à son tour l'explosion du nitrate d'ammonium. Du fait des incohérences trouvées dans les premiers rapports, les experts judiciaires s'orientèrent ensuite vers une autre hypothèse chimique. Le DCCNa fait partie des produits connus pour leur caractère des puissants oxydants. Il peut réagir violemment avec des graisses et des huiles lubrifiantes. De plus, puisque le nitrate d'ammonium mélangé à du gasoil conduit à un explosif, les experts ont également envisagé une réaction explosive entre le DCCNa et du nitrate d'ammonium pollué par des fuites d'huile ou de carburant, supposant que le sol du hangar 221 puisse avoir été pollué par une huile. Cependant, la mise en évidence d'erreurs de la part du laboratoire ayant réalisé les analyses leur a fait abandonner cette voie.<sup>174</sup> Une hypothèse « sandwich » qui soupçonne un étalement d'une couche mince (15 mm) de DCCNa sur du NA à 10,7 % d'eau, a également été proposée en 2005 mais a été rapidement invalidée par le manque de données de plusieurs éléments (comme la teneur en eau du NA).<sup>174</sup> Malgré le fait qu'aucun mécanisme chimique de réaction satisfaisant, c'est à dire qui soit partagé et validé par tous les experts judiciaires et scientifiques en charge de l'accident, n'ait été mis en évidence, la cour d'appel de Toulouse a considéré, le 24 septembre 2012, que la cause la plus probable de l'accident se trouvait dans le versement d'un produit chloré (DCCNa) dans les stocks d'engrais de nitrate d'ammonium et elle a prononcé la condamnation de la société Grande Paroisse et de son ancien directeur.

## 2. Les études expérimentales

Il a été mis en évidence que, dans certaines conditions, la mise en contact de produits chlorés avec le nitrate d'ammonium est susceptible de démarrer une réaction pouvant aboutir à une détonation, mais il n'existait aucune étude concernant l'incompatibilité entre des molécules de type chloroisocyanurique et le nitrate d'ammonium avant l'accident de Toulouse.

À la suite de la catastrophe, quelques études expérimentales,<sup>76,175,176,177</sup> concernant l'incompatibilité entre le nitrate d'ammonium et le dichloroisocyanurate de sodium ont été

menées. Comme indiqué précédemment, le nitrate d'ammonium est considéré comme une substance relativement stable lorsqu'elle est pure. Cependant, des phénomènes dangereux peuvent se produire par effet de la catalyse du contaminant sur la décomposition du sel. Le dichloroisocyanurate de sodium, lui aussi relativement stable dans des conditions normales, fait partie, comme tous les composés chlorés, de la catégorie des produits potentiellement dangereux lorsque mis en contact avec le NA. Les analyses calorimétriques (DSC) examinées dans la littérature montrent en fait que le nitrate d'ammonium pur et le dichloroisocyanurate de sodium pur ne révèlent aucune activité exothermique en-dessous de 200°C et de 175°C respectivement.<sup>175</sup> Cependant, un mélange 1:1 de ces deux composants présente un premier pic exothermique dans une plage de température comprise entre 60-90°C ainsi qu'un second pic, plus large, à 110-125°C.<sup>175</sup> Cela indique très clairement que le mélange est thermiquement moins stable que ses composants purs. Néanmoins, il faut garder à l'esprit que les deux substances ne se trouvent jamais dans un état complètement anhydre, à cause de leur caractère hygroscopique et que les substances dites "pures" et le mélange contiennent toujours un pourcentage d'eau plus ou moins important. Des résultats similaires ont été obtenus lors d'essais effectués en calorimétrie C80 par Li et Koseki en 2005.<sup>176</sup> Une addition progressive de 0,01%, 0,03%, 0,1%, 0,5% et 1% de DCCNa au nitrate d'ammonium montre un déplacement graduel du pic exothermique vers des températures plus faibles. En fait, si le nitrate d'ammonium pur présente un pic exothermique autour de 250°C, lorsqu'il est contaminé par 0,01% de DCCNa on observe un déplacement du pic aux alentours de 190-200°C et, en présence de 1% de DCCNa, autour de 150°C.

La Figure 21 illustre bien cette incompatibilité. Il s'agit de trois courbes de calorimétrie isotherme C80 (NA pur, DCCNa pur et NA - DCCNa 75:25) obtenues par le CERL (Canadian Explosives Research Laboratory), avec une loi de chauffage de 0,3°C/min.

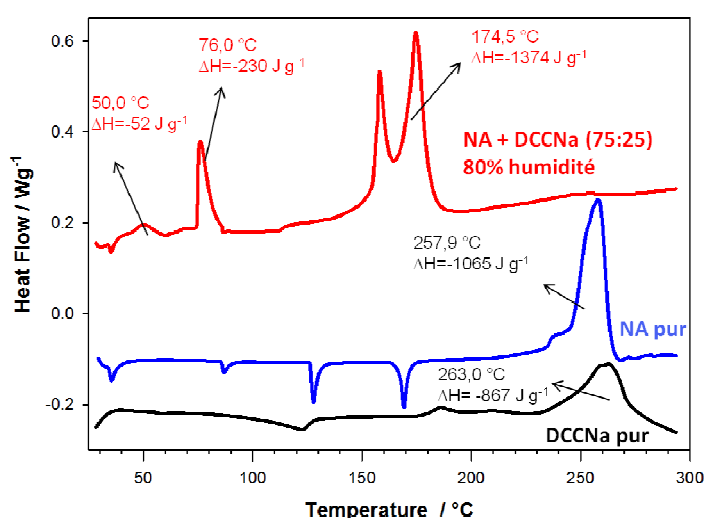


Figure 21 : Coubes C80 du DCCNa pur, du NA pur et du mélange 75:25 DCCNa-NA obtenues par le CERL

Si le nitrate d'ammonium et le dichloroisocyanurate de sodium purs ne montrent aucune activité exothermique en-dessous de 250°C environ, le mélange 75:25 montre un premier pic exothermique autour de 75°C (probablement dû à une interaction NA-DCCNa en phase solide) et un deuxième pic, beaucoup plus important, à partir de 140°C, environ (correspondant à la décomposition du mélange). De plus, l'énergie dégagée par le mélange, lors du deuxième pic, est significativement plus importante ( $-1374 \text{ J g}^{-1}$ ) que celle libérée par les substances pures, respectivement  $-867 \text{ J g}^{-1}$  pour le DCCNa pur et  $-1065 \text{ J g}^{-1}$  pour le NA pur.

Au niveau des produits de décomposition du mélange NA - DCCNa, plusieurs espèces ont été identifiées dans la littérature. Si la formation de  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ ,<sup>175</sup> est avérée, la production de  $\text{NCl}_3$  (trichloramine) soulève plus d'interrogations. En effet, la trichloramine dérivée de la réaction entre le DCCNa et le NA, n'a pour le moment été identifiée que dans une seule étude, effectuée par spectrométrie UV/VIS.<sup>177</sup> Sa caractérisation difficile est probablement due au fait qu'elle est extrêmement instable et qu'elle se décompose spontanément<sup>178</sup> en  $\text{N}_2$  et  $\text{Cl}_2$  :



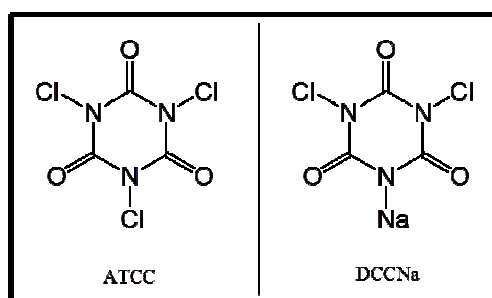
Enfin, d'après les essais expérimentaux réalisés au CERL d'autres produits ont été identifiés suite à la décomposition du nitrate d'ammonium pur, du DCCNa pur et du mélange NA-DCCNa. Si l'acide isocyanique, par exemple, a été détecté à la fois dans la décomposition du DCCNa pur et dans la décomposition du mélange, son dimère ( $\text{O}=\text{C}-(\text{N}=\text{C}=\text{O})_2$ ) n'est présent que dans l'échantillon de DCCNa pur. Cela est probablement dû au fait que dans le cas du mélange, l'acide isocyanique réagit avec des gaz comme  $\text{HCl}$  ou  $\text{NH}_3$  (présentes dans l'environnement de réaction) avant d'atteindre le révélateur FTIR. En effet, lors des essais expérimentaux le chlorure de cyanogène ( $\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{N}$ ), le chlorure de nitrosyle ( $\text{Cl}-\text{N}=\text{O}$ ) et la formamide ( $\text{HCONH}_2$ ) ont été mis en évidence dans l'analyse des produits de décomposition du mélange en plus de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{HCl}$ .

Une étude théorique conduite avec l'objectif de clarifier et comprendre le mécanisme de l'incompatibilité chimique entre le nitrate d'ammonium et le dichloroisocyanurate de sodium est détaillée dans la partie suivante. Selon la même démarche utilisée habituellement dans les cadres des essais expérimentaux, les mécanismes de décomposition des produits purs ont d'abord été étudiés (NA dans le Chapitre 3 et DCCNa ci-dessous) et juste dans un deuxième temps, l'analyse du mécanisme de réaction du mélange NA-DCCNa a été réalisée.

### 3. Étude de la décomposition du dichloroisocyanurate de sodium pur

#### 3.1. Propriétés physico-chimiques

Le dichloroisocyanurate de sodium (DCCNa) est une substance chimique faisant partie de la famille des chloramines. Les chloramines sont des composés nitrés organiques ou inorganiques contenant au moins un atome de chlore, lié à un atome d'azote, et qui sont utilisés pour leurs propriétés chlorantes et oxydantes en tant qu'agents blanchissants, désinfectants et bactéricides.<sup>179</sup> Les acides N-chloroisocyanurique, comme l'ATCC (acide trichloroisocyanurique), et leurs sels, comme le DCCNa, (représentés en Figure 22) sont largement utilisés dans le traitement des eaux industrielles<sup>180</sup> et des eaux de piscine car ils sont plus stables et plus simples à manipuler que les hypochlorites métalliques.



**Figure 22 : Structures de l'acide trichloroisocyanurique (ATCC) et du dichloroisocyanurate de sodium (DCCNa)**

Le dichloroisocyanurate de sodium est un sel hygroscopique, produit sous forme de poudre blanche cristalline ou sous forme granulaire fondant à environ 200°C mais qui est stable dans des conditions standards et jusqu'à cette température. Il se décompose, normalement autour de 240°C mais en présence d'humidité, d'une petite quantité d'eau ou de sels hydratés susceptibles de libérer de l'eau, il peut libérer du chlore et former du trichlorure d'azote, susceptible de donner lieu à des explosions spontanées.<sup>181</sup>

Comme dit auparavant, lors d'essais sur du DCCNa "tel que réceptionné", en calorimétrie DSC, des chercheurs ont observé<sup>175</sup> un premier pic exothermique qui se manifeste entre 175-225°C avec une enthalpie de 40-70 J/g et un deuxième pic exothermique qui se produit autours de 235-310°C avec une enthalpie de  $\cong$  800 J/g. Si le deuxième pic est, très certainement, celui responsable de la décomposition du DCCNa, le premier pic, a été proposé comme étant le résultat d'une transition de phase amorphe - cristallin ayant lieu après déshydratation de l'échantillon. En effet, ce même pic n'a pas été mis en évidence lors d'un essai de calorimétrie sur un échantillon de DCCNa séché pendant trois jours à 80°C.

Le risque principal associé au dichloroisocyanurate de sodium provient de sa réactivité par incompatibilité avec d'autres substances.<sup>32</sup> Comburant, il favorise l'inflammation des matières combustibles, et réagit violemment avec les réducteurs (sulfures, sulfites, bisulfites), mais aussi et surtout avec les dérivés azotés tels que l'ammoniaque et ses sels, les nitrates et les ammoniums quaternaires, qui entraînent le dégagement de trichlorure d'azote. Sa mise en contact avec des hypochlorites de sodium, potassium ou calcium, en présence d'humidité, mène souvent au dégagement de  $\text{NCl}_3$ . De plus le DCCNa est également incompatible avec les acides, les alcools, les composés aliphatiques et aromatiques, les peroxydes, les phénols, les peintures, les huiles, les graisses et certains solvants.<sup>32</sup> La décomposition de ce produit, quelle qu'en soit l'origine, libère des gaz toxiques et corrosifs, de type chlorés et azotés tels que les oxydes d'azotes ( $\text{NO}_x$ ). Il s'agit d'une décomposition qui se transmet lentement dans la masse du sel et qui est difficile à arrêter, ce qui rend le DCCNa susceptible de subir une décomposition auto-entretenue. La base de données ARIA<sup>13</sup> recense 18 incidents impliquant le DCCNa, regroupés dans le tableau ci-dessous, ayant eu lieu en France et au Royaume-Uni depuis 1995.



**Tableau 15 : Accidents du DCCNa, répertoriés dans la base des données ARIA<sup>13</sup>**

<b>Année, Lieu</b>	<b>Substances</b>	<b>Effets</b>
<b>1995</b> , Saint Vulbas, France	DCCNa	Faible émission de chlore et d'acide chlorhydrique
<b>1997</b> , Saint Just Saint Rambert, France	DCCNa/acide adipique et bicarbonate de sodium	Décomposition, 17 personnes hospitalisées
<b>1999</b> , Duttlenheim, France	Composés chloroisocyanuriques	Vapeurs chlorées polluant l'atmosphère
<b>2002</b> , Longvic, France	DCCNa/poudre de bicarbonate de sodium et l'acide citrique	Vapeurs chlorées, 17 personnes incommodées
<b>2003</b> , Ramatuelle, France	DCCNa/Ca(ClO) <sub>2</sub>	Emanation de gaz de chlore, 1 mort et 10 personnes incommodées
<b>2003</b> , Saint Hilaire de Riez, France	DCCNa/eau	Formation du chlore
<b>2004</b> , La Chambre, France	DCCNa	Feu, chlore libéré dans l'atmosphère et 6 personnes hospitalisées
<b>2004</b> , Le Pontet, France	DCCNa/eau	Dégagement des gaz de chlore
<b>2005</b> , Saint Just Saint Rambert, France	DCCNa	Feu, fumée
<b>2005</b> , Portes-les-Valence, France	DCCNa/produits incompatibles	Feu, fumée
<b>2005</b> , Honnechy, France	DCCNa	Feu, fumée
<b>2006</b> , Cheltenham, Royaume Uni	DCCNa/polypropylène	Feu, fumée. Contamination d'autres produits entreposés dans l'usine et de la rivière
<b>2006</b> , Saint Just Saint Rambert, France	DCCNa	Feu, fumée
<b>2007</b> , Malissard, France	DCCNa	Feu, émanation de chlore, deux personnes hospitalisées
<b>2009</b> , Pompignan, France	Produits chlorés	Explosion des produits chlorés dans une piscine privée sans aucun effet indésirable
<b>2009</b> , Malissard, France	DCCNa	Feu, fumée. 1 personne incommodée
<b>2009</b> , Salaise sur Sanne, France	DCCNa	Fumée. 4 personnes incommodées.
<b>2009</b> , L'Isle sur le sorgue, France	DCCNa/substances bromées/solvant/plastique	Fumée, incendie, explosion

### 3.2. Modélisation des mécanismes de décomposition du DCCNa

Concernant la décomposition du sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique en phase gaz, la littérature scientifique n'est pas très fournie, mais un nombre significatif de publications relatives à la décomposition de l'acide cyanurique ou de son tautomère, l'acide isocyanurique, ont été utilisées pour formuler des hypothèses sur la décomposition du DCCNa.<sup>182</sup> En fait, ces deux substances présentent une structure chimique similaire à celle de l'acide dichloroisocyanurique, à l'exception des atomes de chlore (Figure 23).

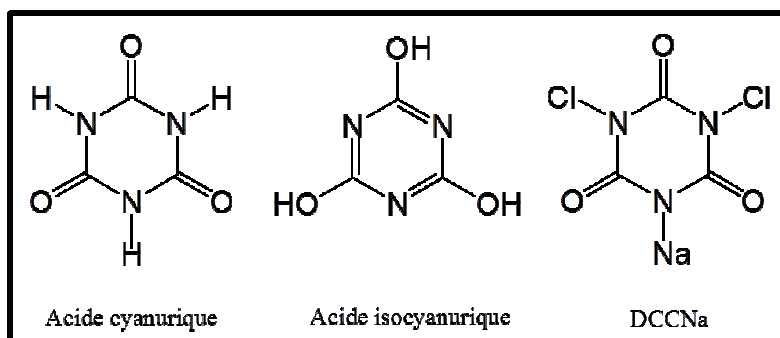


Figure 23 : Structures de l'acide cyanurique, de l'acide isocyanurique et du DCCNa

À température ordinaire, l'acide isocyanurique est un solide blanc cristallin, inerte et non toxique, qui se sublime à 360°C. Par pyrolyse, il forme de nombreux gaz, dont l'acide isocyanique (HNCO) qui, à son tour, forme par décomposition CO<sub>2</sub>, HCN, CO, H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> et peut-être aussi NH<sub>3</sub> et NH<sub>2</sub>CN.

L'acide isocyanurique forme trois types de sels, le monosubstitué (M'H<sub>2</sub>C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>), le disubstitué (M'<sub>2</sub>HC<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>) et le trisubstitué (M'<sub>3</sub>C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>) et lors d'un traitement avec du chlore libre à 150°C, il forme l'acide dichlorisocyanurique.<sup>182</sup>

Sur la base de ces informations, au cours de cette thèse deux hypothèses des mécanismes de décomposition du dichloroisocyanurate de sodium ont été proposées et modélisées avec la DFT. Il s'agit de deux mécanismes produisant deux molécules d'isocyanate de chlore (ClNCO) et une molécule d'isocyanate de sodium (NaNCO). Le première concerne la rupture concertée des liaisons N<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, N<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> et N<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> en une seule étape (voire la Figure 24 pour l'étiquetage des molécules). Il présente, en phase gaz et à température ordinaire, une énergie assez élevée ( $\Delta G = 48,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Le seconde (représentée en Figure 24) envisage plutôt une réaction en deux étapes où la première étape implique la rupture de deux liaisons N-C via un état de transition TS1<sub>DCCNa</sub> ayant une énergie d'activation  $\Delta G^\ddagger = 44,1 \text{ kcal mol}^{-1}$  pour former une molécule d'isocyanate de chlore et une nouvelle chloramide, notée chloramide-A. La deuxième étape correspond à la décomposition de la chloramide-A, avec une barrière énergétique, TS2<sub>DCCNa</sub>, plus faible ( $\Delta G^\ddagger = 12,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), pour former une seconde molécule d'isocyanate de chlore et une molécule de isocyanate de sodium.

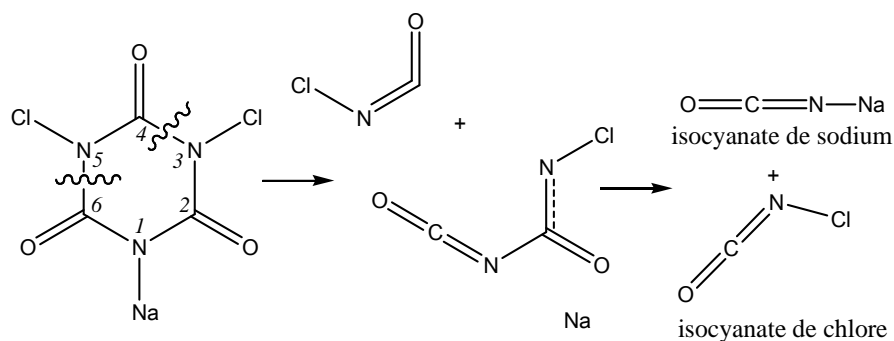


Figure 24 : Seconde hypothèse du mécanisme de décomposition du DCCNa pur

Le tableau regroupant les énergies calculées au niveaux M06-2X/6-311+G(2d,2p) pour les deux mécanismes de décomposition du DCCNa envisagés, est représenté ci-dessous :

Tableau 16 : Energies relatives (kcal mol<sup>-1</sup>) pour les deux hypothèses de réaction de décomposition du DCCNa

	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$
<i>Première hypothèse</i>			
DCCNa	0,0	0,0	0,0
NaNCO + 2 CINCO	76,8	72,4	48,0
<i>Seconde hypothèse</i>			
DCCNa	0,0	0,0	0,0
TS1 <sub>DCCNa</sub>	49,9	47,5	44,1
Chloramide-A + CINCO	3,3	2,8	-9,5
TS2 <sub>DCCNa</sub>	15,5	14,3	12,6
CINCO + NaNCO	81	7,9	0,7

Au vu des énergies mises en jeu, la seconde hypothèse de décomposition, celle en deux étapes, apparaît plus probable. Cependant la décomposition du DCCNa ne semble pas être une réaction qui puisse avoir lieu spontanément à température ambiante (comme déjà mis en évidence par calorimètre).

## 4. Mécanismes de réaction entre le nitrate d'ammonium et le sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique

### 4.1. État de l'art

En termes de mécanisme de réaction entre le nitrate d'ammonium et le sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique, la littérature scientifique est, à l'état actuel, assez pauvre et seuls J.-M. Paul et al.,<sup>76</sup> ont proposé un mécanisme, paru dans l'Actualité chimique en avril 2004. D'après eux, la cause de l'accident de l'usine AZF est à rechercher dans la formation des chloramines, en particulier de  $\text{NCl}_3$ , qui peut avoir lieu en présence d'un mélange NA - DCCNa. Ils soutiennent que, pour qu'un tel mélange génère des chloramines, l'étape initiale devrait être l'hydrolyse du DCCNa avec génération d'acide hypochloreux ( $\text{HOCl}$ ) suivie, soit par une réaction entre l'acide hypochloreux et les ions ammonium (plus favorable cinétiquement), soit par une réaction d'ouverture du cycle isocyanurique.

La réaction d'hydrolyse du DCCNa mène à la formation de l'acide hypochloreux et du CMS, l'isocyanurate monosodique :

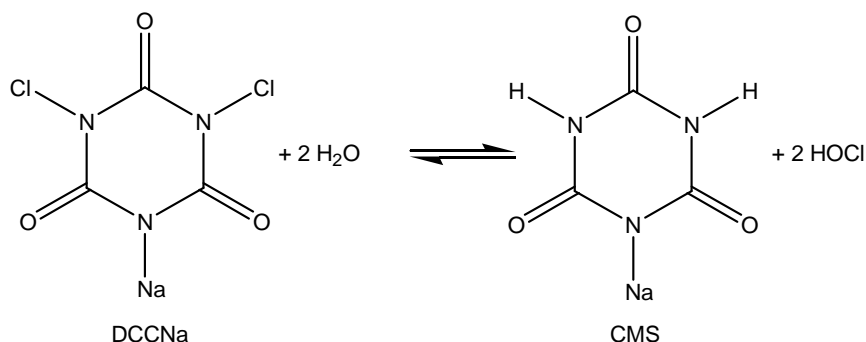


Figure 25 : Hydrolyse du DCCNa

L'acide hypochloreux joue un rôle clef dans la première réaction proposée par les auteurs, car par oxydation de l'ammoniac ou des ions  $\text{NH}_4^+$  (si le mélange est en solution), il forme la monochloramine, la dichloramine et, enfin, la trichloramine.

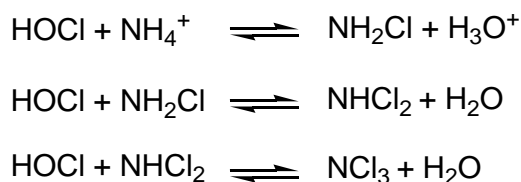


Figure 26 : Réaction de l'acide hypochloreux avec l'ion  $\text{NH}_4^+$

En ce qui concerne la formation des chloramines par ouverture du cycle isocyanurique, un mécanisme (Figure 27) a été également proposé par Paul et al.,<sup>76</sup> mais l'essai de dégradation conduit a montré que lorsqu'on introduit 100 g de DCCNa anhydre dans 550 g d'eau, à température ambiante, on obtient seulement 0,03 % d'ouverture de cycle après trois heures de mise en mélange. Ce qui porte les auteurs à conclure que la production de chloramines par ce type de réaction est un phénomène cinétiquement lent, les amenant à exclure ce chemin réactionnel en tant que responsable d'une explosion par accumulation de  $\text{NCl}_3$  en phase gazeuse.

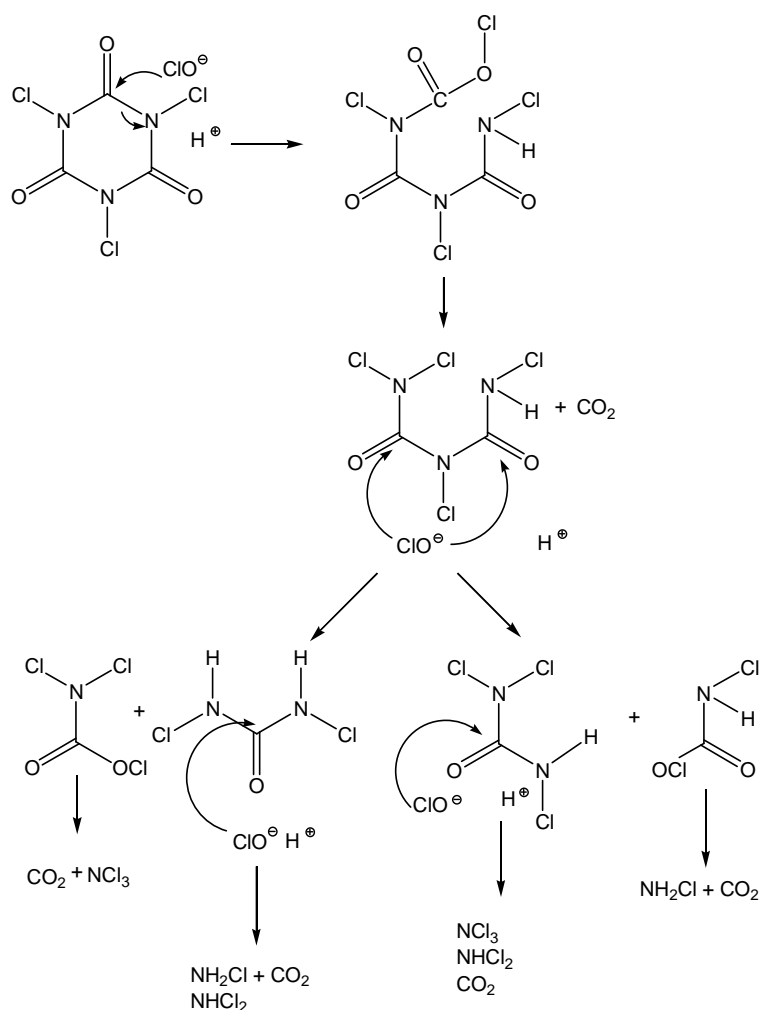
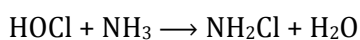
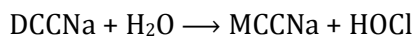


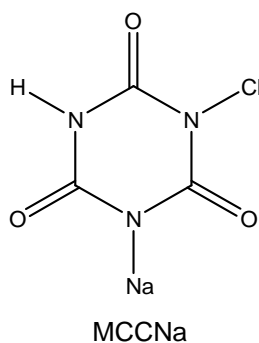
Figure 27 : Mécanisme proposé d'ouverture du cycle isocyanurique<sup>76</sup>

#### 4.2. Étude du mécanisme de réaction par calculs DFT

À partir de la proposition de Paul et al., la première réaction caractérisée pour le complexe NA - DCCNa est l'hydrolyse du complexe suivie par une réaction entre l'acide hypochloreux ainsi formé, et l'ammoniac, issue de la première étape de décomposition du nitrate d'ammonium décrite dans le Chapitre 3 ( $\Delta G = 4,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) :



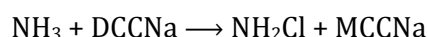
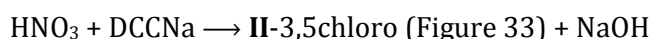
où MCCNa est l'acide monochloroisocyanurique représenté dans la figure suivante :



**Figure 28 : Représentation chimique du sel de sodium de l'acide monochloroisocyanurique (MCCNa)**

Afin d'assurer la cohérence avec l'étude de décomposition du nitrate d'ammonium détaillée dans le Chapitre 3, les calculs ont été effectués en phase gaz, à température et pression ambiante en utilisant le niveau de calcul M06-2X/6-311+G(2d,2p).

D'après les calculs réalisés, l'hydrolyse du DCCNa présente une énergie d'activation de 78,4 kcal mol<sup>-1</sup> et les états de transition correspondants aux réactions permettant la formation de la monochloramine (réaction entre l'acide hypochloreux et l'ammoniaque), dichloramine (réaction entre l'acide hypochloreux et la monochloramine), trichloramine (réaction entre l'acide hypochloreux et la dichloramine) présentent respectivement des énergies d'activation de 70,4 kcal mol<sup>-1</sup>, 68,7 kcal mol<sup>-1</sup> et 61,4 kcal mol<sup>-1</sup>. L'hydrolyse du DCCNa représente ainsi l'étape limitante de cette réaction et son énergie, nettement supérieure à celle de la décomposition du nitrate d'ammonium pur ( $\Delta G = 40,2$  kcal mol<sup>-1</sup>) permet d'exclure le fait que l'incompatibilité entre les deux substances nécessite l'hydrolyse du sel chloré au préalable. C'est pour cette raison que le mécanisme passant par l'hydrolyse a été écarté et qu'un mécanisme réactionnel direct entre le nitrate d'ammonium et le sel de sodium de l'acide dichlorisocyanurique a été envisagé. Puisque le nitrate d'ammonium se décompose facilement en acide nitrique et ammoniac ( $\Delta G = 4,9$  kcal mol<sup>-1</sup>), des réactions entre le DCCNa et chacune des deux espèces ont été étudiées.



Si la réaction entre l'acide nitrique et le DCCNa présente une barrière d'activation en termes d'énergie libre de Gibbs de 45,9 kcal mol<sup>-1</sup> et qu'elle mène à la formation des produits endothermiques ayant un  $\Delta G = 36,0$  kcal mol<sup>-1</sup>, celle de l'ammoniac avec le DCCNa présente une

barrière d'activation plus importante ( $\Delta G^\ddagger = 58,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), menant cette fois à la formation de produits exothermiques ( $\Delta G = -6,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). La formation de produits fortement exothermiques, indice d'irréversibilité de la réaction, est un élément essentiel pour considérer la réaction comme point du départ du chemin réactionnel. De ce fait, seule la réaction impliquant l'ammoniac et le DCCNa est retenue pour la suite de l'étude du mécanisme d'incompatibilité. Néanmoins, le mécanisme de réaction entre le DCCNa et l'acide nitrique, écarté ici, sera décrit dans la suite du chapitre.

L'ammoniac réagit donc avec le DCCNa, passant par un état de transition de  $58,0 \text{ kcal mol}^{-1}$  représenté en Figure 29, pour former le sel de sodium de l'acide monochloroisocyanurique (MCCNa) et une molécule de monochloramine ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ).

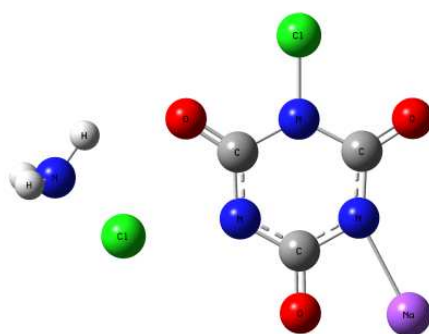


Figure 29 : Représentation de la géométrie de l'état de transition de la réaction entre le DCCNa et l'ammoniac

À partir de cette étape, deux réactions sont susceptibles d'avoir lieu : la première concerne la décomposition du MCCNa et la seconde fait intervenir la décomposition de la monochloramine.

#### 4.2.1. Décomposition du sel de sodium de l'acide monochloroisocyanurique (MCCNa)

Le sel de sodium de l'acide monochloroisocyanurique (MCCNa) peut également réagir soit avec l'acide nitrique, soit avec l'ammoniac.



Si la réaction entre l'acide nitrique et le MCCNa présente un  $\Delta G^\ddagger$  relativement faible (à savoir de  $14,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), menant à la formation de produits endothermiques ( $\Delta G = 4,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), la réaction entre le MCCNa et l'ammoniac, montre une barrière d'activation légèrement plus élevée de  $17,7 \text{ kcal mol}^{-1}$  et donne des produits exothermiques ( $\Delta G = -35,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), ce qui lui confère

un caractère irréversible. Du fait de sa grande exothermicité et de son irréversibilité, la réaction entre l'ammoniac et le MCCNa sera celle considérée dans la suite du mécanisme d'incompatibilité.

Dans ce cas également, la réaction entre le MCCNa et l'acide nitrique, écartée ici, sera décrite dans la suite du chapitre.

La réaction entre le MCCNa et l'ammoniac (représentée intégralement en Figure 30) produit la monochoramine et l'isocyanurate de sodium (**I**, en Figure 30). L'intermédiaire **I** réagit à son tour avec l'acide nitrique pour former l'hydroxyde de sodium (NaOH) et un nouvel intermédiaire (**II**) en passant par un état de transition TS<sub>2</sub> de 42,3 kcal mol<sup>-1</sup>. Ensuite, la rupture homolytique de la liaison N-N de l'intermédiaire **II** ( $\Delta G = 35,7$  kcal mol<sup>-1</sup>), mène à la formation du radical NO<sub>2</sub>· et d'un autre intermédiaire (**III**) se décomposant à son tour pour donner l'intermédiaire **IV**, en passant par un état de transition TS<sub>3</sub> de 27,4 kcal mol<sup>-1</sup>. La réaction se poursuit ensuite via un état de transition TS<sub>4</sub> ayant un  $\Delta G^\ddagger$  de 30,7 kcal mol<sup>-1</sup> pour produire l'acide isocyanique (HNCO) et l'intermédiaire **V**. HNCO est le tautomère le plus répandu de l'acide cyanique (HOCN) et contrairement à ce dernier, il est stable à température ambiante.<sup>183,184</sup> Il s'agit d'une molécule dont la photolyse, la pyrolyse et son rôle de réducteur de l'oxyde nitrique ont été très étudiés, tant d'un point de vue expérimental que théorique, et les résultats obtenus montrent qu'il se dissocie en NH et CO à température élevée.<sup>185,186</sup> Pour finir, une deuxième molécule d'acide isocyanique et le radical (NCO·) sont facilement formés, en passant par un état de transition TS<sub>5</sub> avec un  $\Delta G^\ddagger = 19,6$  kcal mol<sup>-1</sup>, à partir de l'intermédiaire **V**.

Les énergies mises en jeu dans la décomposition du MCCNa ainsi qu'un schéma représentant les géométries des intermédiaires sont donnés dans le Tableau 17 et représentés dans le diagramme énergétique de la Figure 30.



Tableau 17 : Énergies relatives (kcal mol<sup>-1</sup>) de la réaction de décomposition du MCCNa

	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0,0	0,0	0,0
NH <sub>3</sub> + HNO <sub>3</sub>	15,3	14,0	4,9
TS <sub>DCCNa+NH3</sub>	60,8	60,8	62,9
NH <sub>2</sub> Cl + MCCNa	8,1	7,7	-1,9
TS <sub>1</sub>	57,0	57,9	30,2
I + NH <sub>2</sub> Cl	1,6	2,2	-37,5
TS <sub>2</sub>	31,6	31,3	4,8
II + NaOH	21,6	22,3	-5,1
III	72,9	70,0	30,6
TS <sub>3</sub>	102,7	97,9	58,0
IV	88,9	85,0	43,1
TS <sub>4</sub>	122,4	116,5	73,8
V	108,0	101,6	47,7
TS <sub>5</sub>	129,6	121,4	67,3
HNCO + NCO·	120,3	110,9	49,9

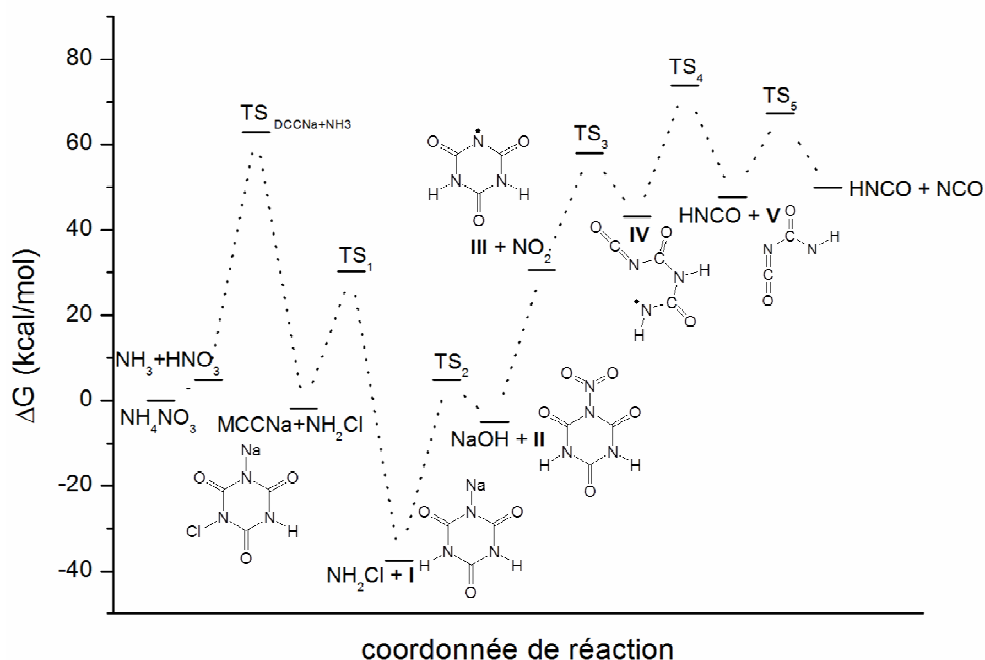
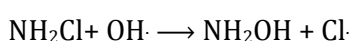


Figure 30 : Chemin de réaction pour la décomposition du sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurique (MCCNa)

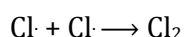
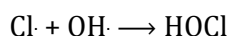
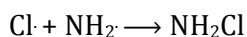
#### 4.2.2. Décomposition de la monochloramine (NH<sub>2</sub>Cl)

La décomposition de la monochloramine implique un mécanisme de réaction plus complexe qui est représenté en Figure 31. Ainsi, à partir de la molécule formée par réaction entre le DCCNa et l'ammoniac, deux chemins réactionnels [A] et [B] peuvent être distingués.

Dans le chemin [A], la monochloramine réagit avec le radical hydroxyle (OH·) présent dans le mélange réactionnel du fait de la décomposition du nitrate d'ammonium pur, pour former l'hydroxylamine (NH<sub>2</sub>OH) et un radical Cl·, en passant par un état de transition TS1<sub>A</sub> de 14,1 kcal mol<sup>-1</sup>.



Le radical chlore peut réagir avec le radical amidogène (NH<sub>2</sub>·), le radical hydroxyle (OH·) et un autre radical chlore, présents dans le milieu réactionnel suite à la décomposition de l'acide nitrique ou suite aux réactions précédemment décrites. Ces réactions mènent respectivement à la formation de la monochloramine, de l'acide hypochloreux et de la molécule de chlore et elles présentent des barrières d'activation respectives de - 53,1 kcal mol<sup>-1</sup>, - 46,6 kcal mol<sup>-1</sup> et - 49,4 kcal mol<sup>-1</sup>.



Il est intéressant de noter qu'il s'agit de trois réactions très exothermiques, c'est à dire qui stockent une quantité d'énergie suffisante pour pouvoir surmonter la barrière requise pour la décomposition de l'acide nitrique, menant à la formation des radicaux OH· et NO<sub>2</sub>· (ΔG = 40,2 kcal mol<sup>-1</sup>), étape limitante dans le chemin de décomposition du nitrate d'ammonium pur. La formation d'une molécule de monochloramine, à cette étape du mécanisme, attire également l'attention : sa production confère un caractère auto-catalytique à ce chemin réactionnel. L'hydroxylamine, formée durant la même étape que le radical chlore, est une molécule dangereuse car susceptible d'exploser lors du chauffage comme en témoigne l'accident ayant eu lieu en février 1999 à l'usine de fabrication d'hydroxylamine Concept Sciences Inc., CSI, située en Pennsylvanie, suivi l'année suivante par une explosion à l'usine Nissin Chemical HA au Japon.<sup>187</sup> Cette substance subit une isomérisation, TS2<sub>A</sub> de 50,5 kcal mol<sup>-1</sup>, en oxyde d'ammoniac (NH<sub>3</sub>O) via un transfert d'hydrogène de l'atome d'oxygène vers l'atome d'azote. Ensuite, NH<sub>3</sub>O subit une réaction d'élimination d'un hydrogène, énergétiquement coûteuse (TS3<sub>A</sub> = 57,8 kcal mol<sup>-1</sup>), qui

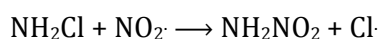
mène à la formation d'hydrogène moléculaire et d'un radical nitrosyle ( $\text{HNO}\cdot$ ). Selon Wang et al., qui se sont intéressés à la décomposition thermique de l'hydroxylamine dans une étude théorique,<sup>188</sup> l'énergie importante requise pour cette étape trouve une explication dans la coupure simultanée de deux liaisons  $\sigma$  azote - oxygène et dans la formation d'une liaison  $\sigma$  hydrogène - hydrogène et d'une liaison  $\pi$  azote - oxygène.

Les énergies mises en jeu dans le chemin [A] de décomposition de la monochloramine sont présentées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 18 : Énergies relatives ( $\text{kcal mol}^{-1}$ ) du chemin [A] de la réaction de décomposition de la monochloramine**

	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	0,0	0,0	0,0
$\text{NH}_3 + \text{HNO}_3$	15,3	14,0	4,9
$\text{TS}_{\text{DCCNa}+\text{NH}_3}$	60,8	60,8	62,9
$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{MCCNa}$	8,1	7,7	-1,9
$\text{TS1}_A$	11,6	12,6	12,2
$\text{NH}_2\text{OH} + \text{Cl}$	1,8	4,6	-3,1
$\text{TS2}_A$	55,4	54,9	47,4
$\text{NH}_3\text{O}$	27,0	29,9	22,5
$\text{TS3}_A$	92,0	87,8	80,3
$\text{H}_2 + \text{HNO}$	49,9	44,2	28,3
$\text{Cl}_2$	-54,4	-51,6	-52,5
$\text{NH}_2\text{Cl}$	-62,7	-56,5	-56,2
$\text{HOCl}$	-53,9	-49,2	-49,7

Dans le chemin [B], la monochloramine réagit avec le radical de dioxyde d'azote, produit précédemment par décomposition homolytique de l'acide nitrique, pour former la nitramide ( $\text{NH}_2\text{NO}_2$ ) et un radical chlore en passant par un état de transition  $\text{TS1}_B$  de  $31,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ .



Le radical chlore ainsi produit donne lieu aux mêmes réactions décrites dans le chemin [A], avec le radical amidogène, le radical hydroxyle et le radical chlore, alors que la nitramide entraîne les réactions décrites dans le Chapitre 3. En fait,  $\text{NH}_2\text{NO}_2$  est une molécule déjà identifiée comme

l'un des intermédiaires formés lors de la décomposition du nitrate d'ammonium pur et comme évoqué précédemment, les produits de sa décomposition sont  $N_2O$ ,  $N_2$  et  $O_2$ .

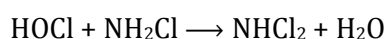
Un tableau contenant les énergies mises en jeu pour le chemin [B] de décomposition de la monochloramine est représenté ci-dessous :

**Tableau 19 : Énergies relatives (kcal mol<sup>-1</sup>) du chemin [B] de la réaction de décomposition de la monochloramine**

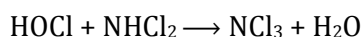
	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$
$NH_4NO_3$	0,0	0,0	0,0
$NH_3 + HNO_3$	15,3	14,0	4,9
$TS_{DCCNa+NH_3}$	60,8	60,8	62,9
$NH_2Cl + MCCNa$	8,1	7,7	-1,9
$TS1_B$	28,2	28,6	29,9
$NH_2NO_2 + Cl$	6,3	8,3	9,1
$TS2_B$	48,8	47,1	47,7
$HN=NO(OH)$	15,7	17,6	18,4
$TS3_B$	56,8	54,3	54,5
$N_2O + H_2O$	-27,3	-26,8	-30,9
$Cl_2$	-49,9	-47,9	-40,3
$NH_2Cl$	-58,2	-52,8	-44,0
$HOCl$	-49,4	-45,5	-37,5

Comme observé sur la Figure 31, les deux chemins [A] et [B] conduisent donc à la formation d'acide hypochloreux. Ceci est suspecté d'être la principale cause d'une dérive dangereuse de la réaction qui a lieu lors de la mise en contact du nitrate d'ammonium et du dichloroisocyanurate de sodium : en effet il est à l'origine de la formation des produits dangereux comme  $NCl_3$ .

Le chemin [C] décrit la réactivité de cet acide qui réagit avec la monochloramine ( $NH_2Cl$ ), en passant par un état de transition  $TS1_C$  de 68,7 kcal mol<sup>-1</sup>, pour former une molécule de dichloramine ( $NHCl_2$ ) et une molécule d'eau.



La molécule de dichloramine peut, à son tour, réagir avec l'acide hypochloreux ( $TS2_C$ ,  $\Delta G^\ddagger = 61,4$  kcal mol<sup>-1</sup>) pour générer la trichloramine ( $NCl_3$ ) et une deuxième molécule d'eau.



Les énergies sont détaillées dans le Tableau 20. Les résultats ont été comparés à des travaux identifiés dans la littérature et portant sur l'étude des mécanismes d'oxydation de l'ammoniac par l'acide hypochloreux<sup>189</sup> largement utilisés dans le traitement de l'eau et comme base pour la production de l'hydrazine commerciale pour des applications aérospatiales dans le processus RASCHIG.<sup>190</sup> Il est à noter que, malgré la présence de légères variations pour les énergies, principalement dues à l'utilisation de protocoles calculatoires différents (B3LYP/6-31G(d,p) et M062X/6-311+G(2d,2p)), les résultats ci-dessus, concernant les réactions de l'acide hypochloreux, sont cohérents avec ceux obtenus par Rayson et al.<sup>189</sup>

**Tableau 20 : Énergies relatives (kcal mol<sup>-1</sup>) du chemin [C] de la réaction de décomposition de la monochloramine**

	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	0,0	0,0	0,0
$\text{NH}_3 + \text{HNO}_3$	15,3	14,0	4,9
$\text{TS}_{\text{DCCNa}+\text{NH}_3}$	60,8	60,8	62,9
$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{MCCNa}$	8,1	7,7	-1,9
$\text{TS1}_B$	28,2	28,6	29,9
$\text{NH}_2\text{NO}_2 + \text{Cl}$	6,3	8,3	9,1
$\text{TS1}_c$	7,0	9,1	19,0
$\text{NHCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-72,3	-68,0	-68,0
$\text{TS2}_c$	-19,7	-16,9	-6,6
$\text{NCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-88,2	-85,0	-84,1

Finalement, les chemins de décomposition de la monochloramine et son diagramme énergétique sont explicités dans les Figures 31 et 32.

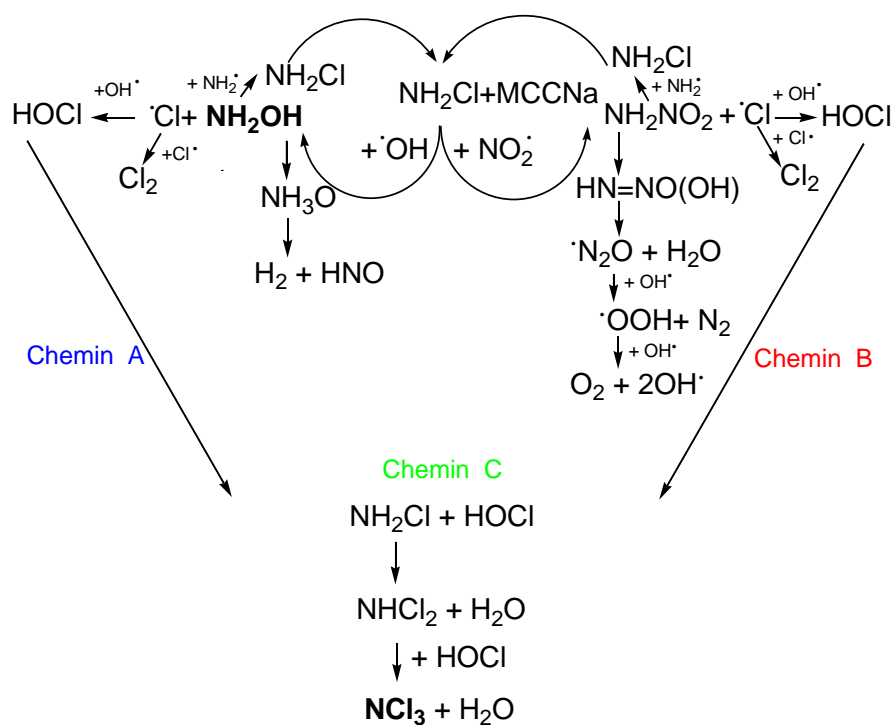


Figure 31 : Chemins [A], [B] et [C] de décomposition de la monochloramine ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ )

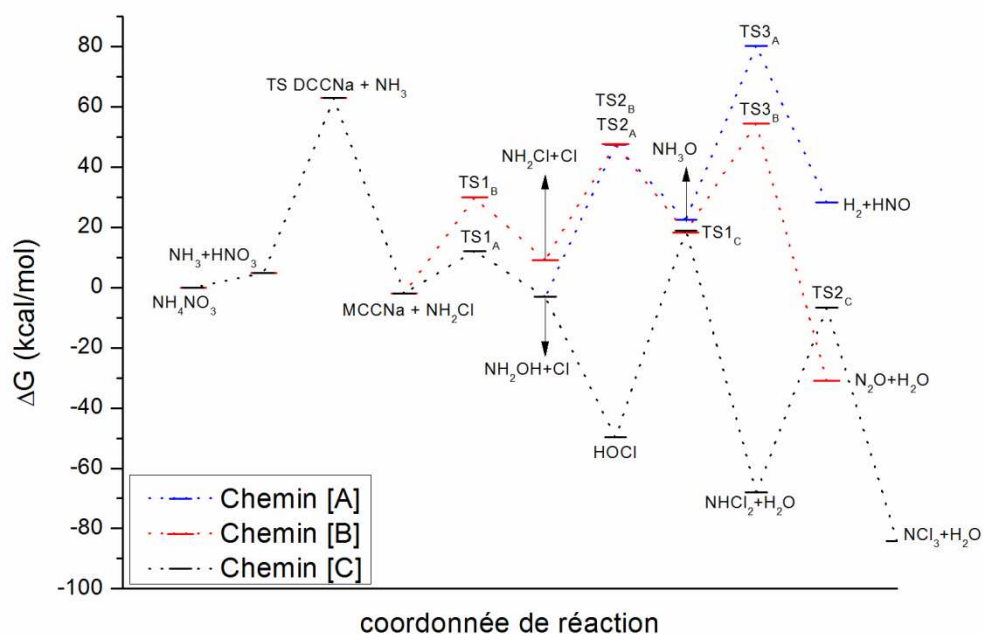


Figure 32 : Diagramme énergétique des chemins [A], [B] et [C] de décomposition de la monochloramine

### 4.3. Les mécanismes réactionnels écartés

Dans ce paragraphe les mécanismes réactionnels écartés vont être discutés. Il s'agit de la réaction entre l'acide nitrique et le DCCNa et de la réaction entre l'acide nitrique et le MCCNa, abandonnées précédemment à cause de la formation des produits endothermiques.

#### 4.3.1. Réaction entre le DCCNa et l'acide nitrique

Une réaction entre le DCCNa et l'acide nitrique (Figure 33) mène, via un état de transition de 45,9 kcal mol<sup>-1</sup>, à la formation d'une molécule d'hydroxyde de sodium et d'un intermédiaire nommé **II**-3,5,chloro, car il présente une structure similaire à celle de l'intermédiaire **II**, décrit dans le paragraphe 4.2.1, mais avec deux atomes de chlore en position 3 et 5. Par homolyse d'une liaison N-N, à 32,1 kcal mol<sup>-1</sup>, l'intermédiaire **II**-3,5,chloro évolue pour donner l'intermédiaire **III**-3,5,chloro et une molécule de NO<sub>2</sub>. En passant par un état de transition de 20,9 kcal mol<sup>-1</sup>, le **III**-3,5,chloro subit une ouverture du cycle permettant la formation de l'intermédiaire **IV**-3,5,chloro, qui à son tour se décompose (TS<sub>e</sub> = 25,2 kcal mol<sup>-1</sup>) pour donner une molécule d'isocyanate de chlore (CINCO) et l'intermédiaire **V**-3,chloro. Le **V**-3,chloro, par coupure de la liaison N (du cyanate) - C, à 35,9 kcal mol<sup>-1</sup>, forme une seconde molécule d'isocyanate de chlore (CINCO) ainsi qu'un radical isocyanate (NCO·). Un tableau des énergies, ainsi qu'un schéma représentant les géométries des intermédiaires mis en jeu dans la réaction DCCNa + HNO<sub>3</sub> sont donnés ci-dessous :

Tableau 21 : Énergies relatives (kcal mol<sup>-1</sup>) de la réaction entre le DCCNa et HNO<sub>3</sub>.

	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0,0	0,0	0,0
NH <sub>3</sub> + HNO <sub>3</sub>	15,3	14,0	4,9
TS <sub>DCCNa+HNO3</sub>	48,6	46,5	50,8
<b>II</b> -3,5chloro + NaOH	39,2	37,8	40,9
<b>III</b> -3,5chloro + NO <sub>2</sub>	87,7	82,7	73,0
TS <sub>d</sub>	109,4	104,0	93,9
<b>IV</b> -3,5chloro	86,6	82,6	74,2
TS <sub>e</sub>	113,3	107,6	99,4
<b>V</b> -3chloro + CINCO	104,8	98,8	77,8
TS <sub>f</sub>	143,9	136,1	113,7
CINCO + NCO	139,2	130,6	101,9

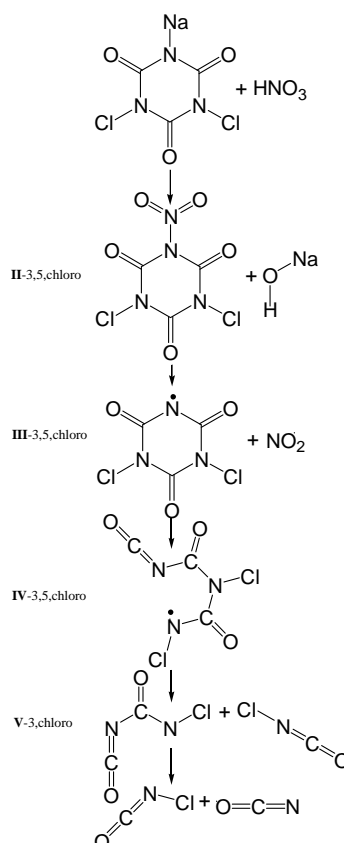


Figure 33 : Mécanisme de réaction écarté entre le DCCNa et  $\text{HNO}_3$

#### 4.3.2. Réaction entre le MCCNa et l'acide nitrique

La réaction entre le monochloroisocyanurate de sodium (MCCNa) et l'acide nitrique se produit suivant un chemin similaire à celui précédemment discuté : le sel monochloré, forme, par réaction avec l'acide ( $\text{TS}_{\text{MCCNa}+\text{HNO}_3} = 14,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) une molécule de NaOH et un intermédiaire défini comme **II-3,chlоро** (Figure 34) pour sa structure similaire à celle de l'intermédiaire **II**, décrit dans le paragraphe 4.2.1, mais incluant également la présence d'un atome de chlore en position 3.

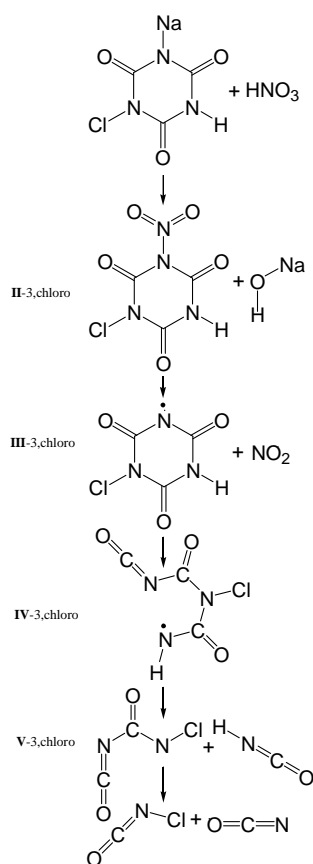
L'intermédiaire **II-3,chlоро**, par homolyse de la liaison N-N à  $34,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , forme l'intermédiaire **III-3,chlоро**, qui a son tour subit une ouverture du cycle ( $\text{TS}_g = 27,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) permettant l'obtention de l'intermédiaire **IV-3,chlоро**. Par coupure d'une liaison N-C, présentant une énergie d'activation  $\Delta G^\ddagger = 18,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ , **IV-3,chlоро** se décompose en une molécule d'acide isocyanique (HNCO) et un intermédiaire **V-3,chlоро**. Ce dernier, par la coupure d'une liaison N-C ( $\text{TS}_i = 36,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) forme finalement une molécule d'isocyanate de chlore (ClNCO) et un radical isocyanate ( $\text{NCO}\cdot$ ).

Les énergies impliquées, ainsi qu'un schéma représentant les géométries des intermédiaires mis en jeu dans la réaction  $\text{MCCNa} + \text{HNO}_3$  sont donnés ci-dessous :



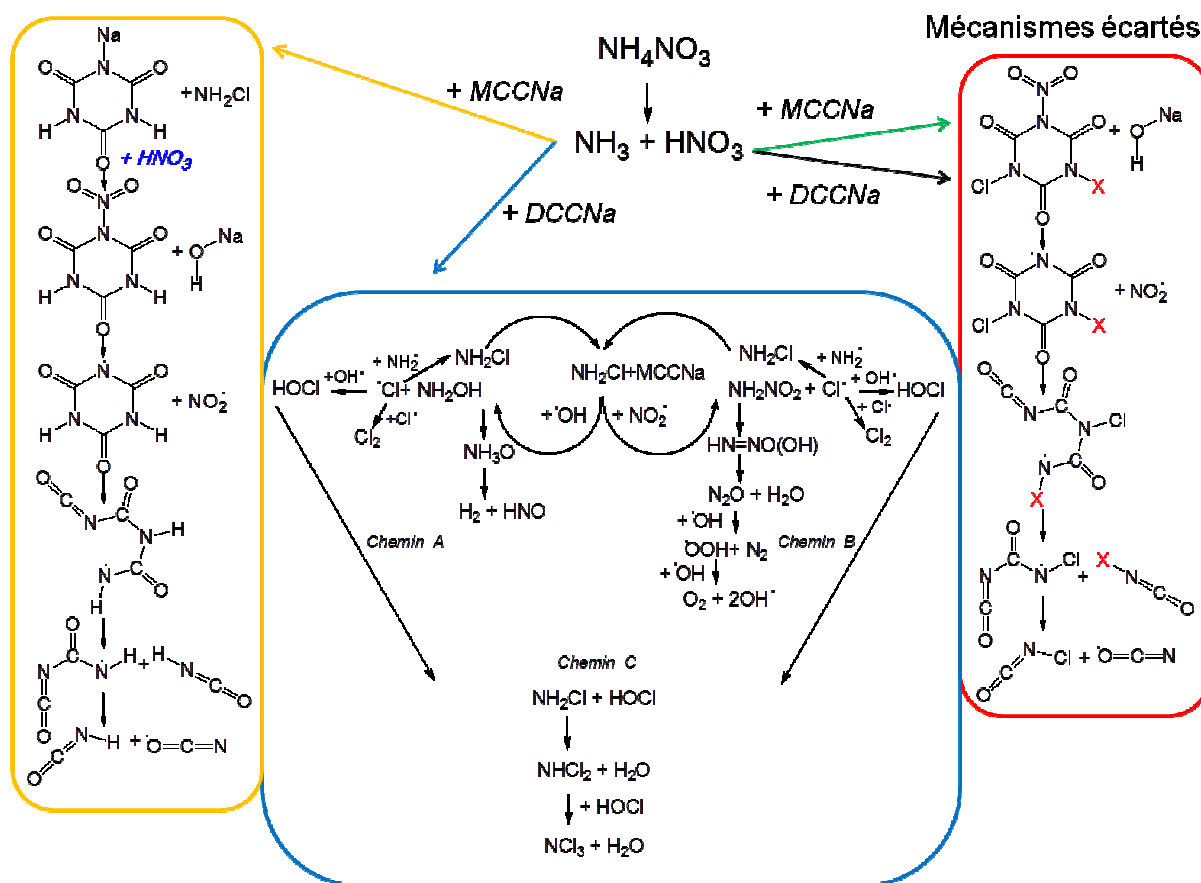
Tableau 22 : Énergies relatives (kcal mol<sup>-1</sup>) de la réaction entre le MCCNa et HNO<sub>3</sub>

	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0,0	0,0	0,0
NH <sub>3</sub> + HNO <sub>3</sub>	15,3	14,0	4,9
TS <sub>DCCNa+NH3</sub>	60,8	60,8	62,9
NH <sub>2</sub> Cl + MCCNa	8,1	7,7	-1,9
TS <sub>MCCNa+HNO3</sub>	39,7	38,4	12,5
II-3chloro + NaOH	34,5	33,6	3,0
III-3,chloro + NO <sub>2</sub>	84,4	79,9	37,5
TS <sub>g</sub>	113,8	107,4	64,5
IV-3chloro	100,8	95,2	50,5
TS <sub>h</sub>	120,5	113,6	69,1
V-3chloro + CINCO	99,8	92,1	45,1
TS <sub>i</sub>	60,7	54,8	9,1
CINCO + NCO	56,0	49,3	2,3

Figure 34 : Mécanisme de réaction écarté entre le MCCNa et HNO<sub>3</sub>

#### 4.4. Synthèse

Une étude théorique complète concernant la réaction entre le nitrate d'ammonium et le dichloroisocyanurate de sodium a été menée et il est synthétisé dans la Figure 35 ci-dessous :



Un chemin de réaction entre le nitrate d'ammonium et le dichloroisocyanurate de sodium a été mis en évidence (entouré en bleu en Figure 35). Les calculs ont montré que l'hypothèse de l'hydrolyse du DCCNa conduisant à l'acide hypochloreux apparaît comme moins favorable ( $\Delta G^\ddagger = 78,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) que celle d'une réaction directe entre le DCCNa et l'ammoniac dont l'étape limitante présente une énergie de  $58,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ . De plus les chemins [A], [B] et [C], identifiés par voie théorique, conduisent aux produits déjà observés expérimentalement,<sup>175</sup> comme  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{N}_2\text{O}$ . Cependant l'étude, jusqu'ici conduite en phase gaz, ne met pas encore en évidence l'incompatibilité chimique démontrée expérimentalement<sup>175,176</sup> parce que aucune baisse de la barrière d'activation de la réaction entre NA et DCCNa, par rapport à la barrière d'activation de la réaction impliquant les produits purs (en particulier NA), n'a été observée.

En effet, la décomposition du nitrate d'ammonium pur présente une barrière de 40,2 kcal mol<sup>-1</sup> alors que la réaction entre le nitrate d'ammonium et le sel de sodium de l'acide dichloroisocyanurate, a une barrière de 58,0 kcal mol<sup>-1</sup>. Néanmoins, plusieurs études expérimentales déjà conduites montrent que l'incompatibilité se manifeste en présence d'eau. De plus, les essais de calorimétrie réalisés<sup>175,176</sup> sont basés sur des échantillons "tels que réceptionnés", contenant sûrement un certain taux d'humidité (car aucun séchage ni déshydratation n'a été réalisé). La prise en compte de l'eau dans le modèle théorique pourrait donc permettre de mieux comprendre la réaction d'incompatibilité étudiée.

### **5. Effet de l'ajout de molécule(s) d'eau sur la réaction d'incompatibilité**

Les résultats obtenus par calorimétrie DSC<sup>175</sup> montrent une activité exothermique au-dessous de 100°C pour un mélange 50:50 de NA-DCCNa préparé dans un milieu ayant une humidité relative du 70% par comparaison avec une activité exothermique minimale entre 110°C et 125°C pour un mélange 50:50 NA-DCCNa préalablement séché. Cela indique que la présence d'eau joue effectivement un rôle dans la réaction et qu'elle diminue davantage la stabilité du mélange entre les deux substances. De plus, le nitrate d'ammonium est un sel très hygroscopique. Il contient donc de l'eau dans sa structure, dite "eau de bulk", et il absorbe très facilement l'eau contenue dans l'atmosphère.<sup>42,43</sup> Pour ces raisons, l'effet de l'eau sur la décomposition des produits purs et sur la réaction NA-DCCNa a été prise en compte. En chimie théorique plusieurs méthodes, comme l'ajoute d'une (ou plus) molécules d'eau explicite ou l'utilisation d'un modèle implicite comme le PCM,<sup>130</sup> permettent d'intégrer l'effet de l'eau dans des calculs, comme détaillé dans le Chapitre 2.

Dans cette étude, l'objectif est d'évaluer si la présence d'eau explique la catalyse de la réaction entre le nitrate d'ammonium et le dichloroisocyanurate de sodium (étape limitante du mécanisme décrit dans le paragraphe 4.2.2).

#### **5.1. Modèle discret de prise en compte de l'effet de l'eau**

Une molécule d'eau (n=1) a donc été ajoutée pour chaque structure impliquée dans les étapes limitantes de la décomposition du nitrate d'ammonium pur et de la réaction entre le NA et le DCCNa.

### 5.1.1. Cas du nitrate d'ammonium pur

En ce qui concerne la décomposition du nitrate d'ammonium pur, où l'étape limitante est la décomposition de l'acide nitrique, une molécule d'eau a été ajoutée pour former des liaisons hydrogènes avec cet acide comme montré en Figure 36. Les calculs indiquent qu'une première liaison hydrogène a lieu entre l'oxygène de l'eau et l'hydrogène de l'acide nitrique (distance 1,67 Å) et qu'une seconde liaison hydrogène, plus faible, se forme entre l'hydrogène de l'eau et un oxygène lié par double liaison à l'azote de l'acide (distance 2,28 Å).

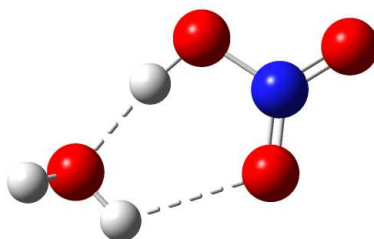


Figure 36 : Molécule d'eau présentant une interaction avec l'acide nitrique

La formation de liaisons hydrogène en présence d'une molécule d'eau implique qu'au moment de l'homolyse de la liaison N-O menant à la formation des radicaux OH et NO<sub>2</sub>, une liaison hydrogène sera également brisée. La liaison qui se rompt est celle entre l'hydrogène de l'eau et l'oxygène de l'acide car la formation d'un complexe H<sub>2</sub>O--OH est plus probable (5,8 kcal mol<sup>-1</sup>) que la formation d'un complexe H<sub>2</sub>O--NO<sub>2</sub>. L'introduction de l'eau amène donc à une augmentation de l'énergie nécessaire à l'homolyse qui passe de 40,2 kcal mol<sup>-1</sup> à 46,2 kcal mol<sup>-1</sup>. Sachant que la force d'une liaison hydrogène se situe en général entre 2,4 et 14,3 kcal mol<sup>-1</sup>, le fait que l'eau ne favorise pas la décomposition de l'acide nitrique est sans doute dû à l'interaction forte entre les dipôles formés.

### 5.1.2. Cas de la réaction entre le nitrate d'ammonium et le DCCNa

En ce qui concerne la réaction entre le nitrate d'ammonium et le dichloroisocyanurate de sodium, une molécule d'eau a été introduite dans la modélisation de l'état de transition (TS<sub>H2O=1</sub>) impliqué dans l'étape limitante de la réaction notamment l'interaction entre l'ammoniac et le sel ( $\Delta G^\ddagger = 58,0$  kcal mol<sup>-1</sup>), comme illustré dans la Figure 37.

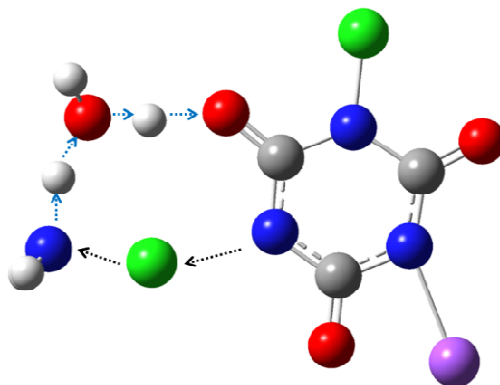


Figure 37 : Molécule d'eau introduite dans la modélisation de l'état de transition, étape limitante de la réaction entre le nitrate d'ammonium et le dichloroisocyanurate de sodium

Dans ce cas, la présence d'une molécule d'eau explicite a un rôle de catalyseur actif puisqu'elle permet la baisse de la barrière d'activation de la réaction de 25,9 kcal mol<sup>-1</sup>. L'énergie mise en jeu dans l'étape limitante de la réaction entre les deux substances passe ainsi de 58,0 kcal mol<sup>-1</sup> à 32,1 kcal mol<sup>-1</sup> (comme observé sur la Figure 38). La réaction entre le nitrate d'ammonium et le dichloroisocyanurate de sodium (32,1 kcal mol<sup>-1</sup>) devient donc compétitive avec la décomposition du nitrate d'ammonium pur (40,2 kcal mol<sup>-1</sup>).

Dans ce cas, la molécule d'eau forme un pont par lequel un atome d'hydrogène est transféré de l'ammoniac au DCCNa et puisque, dans la même étape, un atome de chlore passe du DCCNa à l'ammoniac, cela permet de former la monochloramine et le monochloroisocyanurate de sodium (MCCNa). Finalement, l'eau est bien régénérée à la fin de la réaction.

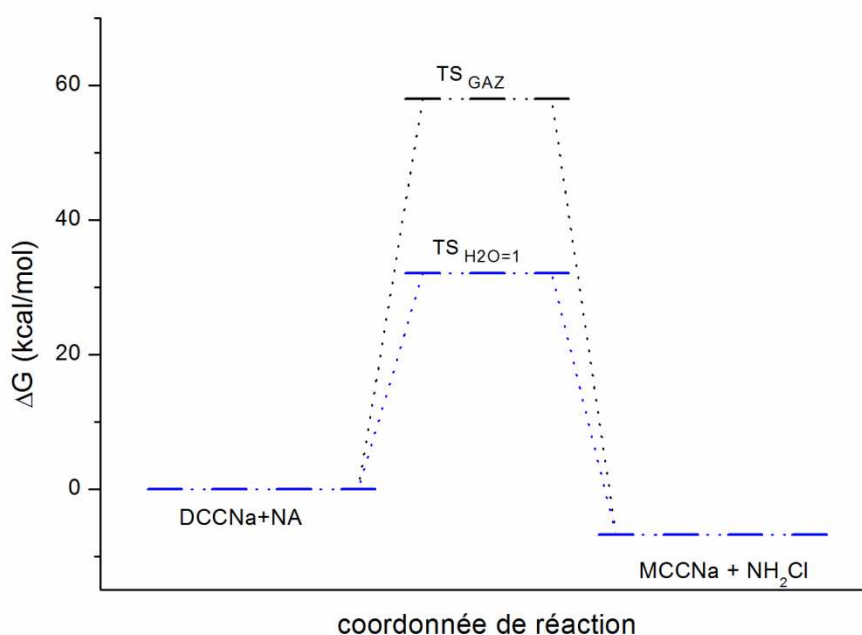


Figure 38 : Abaissement de la barrière énergétique par l'ajout d'une molécule d'eau (chemin en bleu)

Pour avoir une idée plus précise du rôle de l'eau dans la réaction, deux autres méthodes permettant de prendre en compte l'effet de l'eau dans le modèle théorique ont été utilisées : la méthode du *Continuum Polarizable* (PCM) ainsi qu'une méthode mixte discrète-continue dans laquelle le système est modélisé en utilisant le solvant implicite (PCM) en plus d'une molécule d'eau explicite.

## **5.2. D'autres méthodes de prise en compte de l'effet de l'eau pour le réaction entre le nitrate d'ammonium et le DCCNa**

Les résultats obtenus (Figure 39) montrent qu'en modélisant le solvant de manière implicite, l'énergie d'activation ( $49,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) est inférieure de  $8,6 \text{ kcal mol}^{-1}$  à celle obtenue en phase gaz ( $58,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), alors qu'en présence d'une molécule d'eau explicite ( $\text{TS}_{\text{H}_2\text{O}=1}$ ), l'énergie d'activation atteint la valeur de  $32,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , en montrant une diminution de  $25,9 \text{ kcal mol}^{-1}$  par rapport à la modélisation en phase gaz. Enfin, avec la molécule d'eau explicite et le PCM ( $\text{TS}_{\text{H}_2\text{O}=1+\text{PCM}}$ ), l'énergie de la barrière d'activation de la réaction entre NA et DCCNa est de  $25,9 \text{ kcal mol}^{-1}$  et la diminution d'énergie est alors la plus importante ( $32,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Cela indique que l'eau a principalement un rôle de catalyseur dans la réaction et que sa présence dans le voisinage immédiat de l'état de transition est essentielle pour qu'elle puisse exercer sa fonction de pont à hydrogène ( $25,9 \text{ kcal mol}^{-1}$  de différence avec la phase gaz). Son effet sur le soluté en tant que solvant implicite, c'est-à-dire sans la modélisation des interactions spécifiques a, au contraire, un rôle secondaire : en effet, le solvant implicite diminue bien la barrière énergétique par rapport aux calculs réalisés en phase gaz, mais cette diminution reste assez faible ( $8,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Les deux rôles de l'eau et l'importance relative des deux effets sont évidents dans la méthode mixte, pour laquelle l'état de transition a une énergie à peine plus basse que celle obtenue pour la méthode explicite (la différence entre les deux étant de  $6,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).

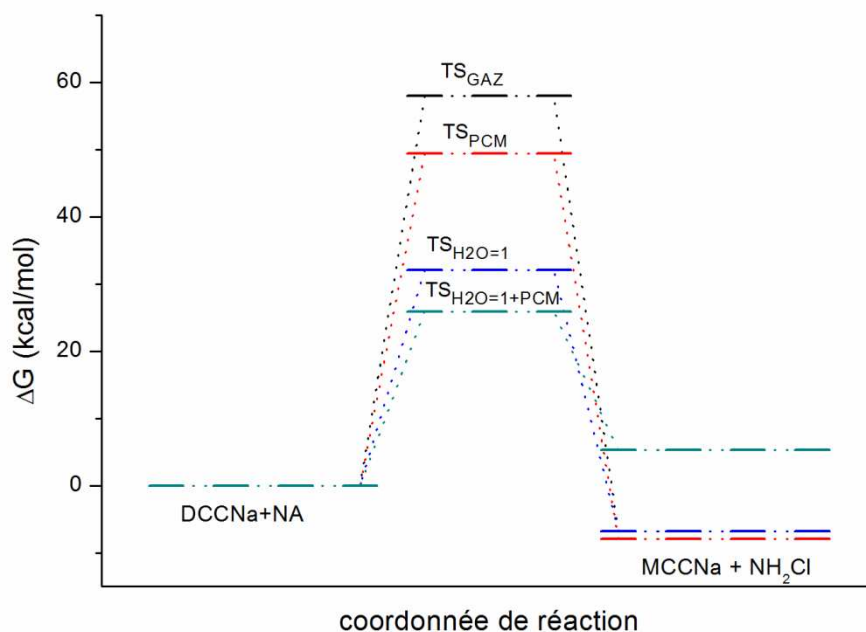


Figure 39 : Effet de l'eau évalué avec des méthodes différentes

En accord avec ce qui a été montré par les essais expérimentaux, une baisse de l'énergie de réaction par rapport à la décomposition du nitrate d'ammonium pur a été observé seulement lors de la mise en contact du nitrate d'ammonium avec le DCCNa en présence d'une molécule d'eau explicite. En effet on a pu constater que ce soit sur le système d'origine (sans eau explicite) ou sur celui comprenant une molécule d'eau explicite, l'utilisation des méthodes implicites tels que le PCM engendre une diminution de la barrière d'activation moins importante que celle obtenue en présence d'une molécule d'eau explicite. Sur la base de la géométrie de l'état de transition ( $TS_{H2O=1}$ ), on s'aperçoit que la molécule d'eau participe à la réaction en formant un pont à transfert d'hydrogène entre l'ammoniac et le DCCNa, ce qui engendre une diminution de l'énergie d'activation de 25,9 kcal mol<sup>-1</sup> et témoigne d'un effet catalytique de l'eau.

Par conséquent, afin que la réaction devienne compétitive avec la décomposition du nitrate d'ammonium pur, la présence d'eau explicite capable de former un pont hydrogène paraît nécessaire.

## 6. Constantes de vitesses cinétiques

Pour compléter cette étude d'incompatibilité chimique, les constantes cinétiques des étapes limitantes de la réaction entre le nitrate d'ammonium et le dichloroisocyanurate de sodium ainsi que la réaction de décomposition du nitrate d'ammonium pur ont été évaluées. Pour ce faire, deux théories cinétiques ont été utilisées : la théorie de l'état de transition classique (CTST)<sup>132,133</sup> utilisant l'équation de Eyring, de plus simple utilisation mais de précision moins importante, et

la théorie de l'état de transition variationnelle (VTST)<sup>141</sup> implémentée dans le code Polyrate9.1,<sup>145</sup> plus complexe mais connue pour sa plus grande précision. L'usage du code Polyrate9.1 étant limité à des réactions présentant des états de transition, n'est pas exploitable pour des homolyses sans barrières énergétiques comme celle qui a lieu dans la décomposition de l'acide nitrique (discutée dans le Chapitre 3).

La constante cinétique de la décomposition de l'acide nitrique (étape limitante de la réaction de décomposition du nitrate d'ammonium) a donc été uniquement évaluée par la formule de Eyring (équation 2.84, Chapitre 2), en faisant l'approximation consistant à remplacer le  $\Delta G^\ddagger$  par un  $\Delta G$  de réaction. Elle présente une valeur égale à  $2,11 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$ .

Pour la réaction entre le nitrate d'ammonium et le dichloroisocyanurate de sodium, l'étape lente implique un état de transition de transfert d'hydrogène et de chlore de l'ammoniac au sel, et du sel à l'ammoniac. Par conséquent, la valeur de la constante cinétique a pu être évaluée par les deux théories, CTST et VTST par le biais du code Polyrate9.1. Dans le cas de la réaction NA-DCCNa en phase gaz, la valeur obtenue correspond à  $7,60 \times 10^{-50} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et la différence par rapport au résultat obtenu par Eyring est presque insignifiant puisque elle est égale à 0,04. L'effet tunnel est égal à 1,27 ou 2,21 respectivement selon qu'il est évalué par la méthode *zero curvature tunneling* (ZCT) ou par la méthode *small curvature tunneling* (SCT).<sup>140</sup> La différence entre les deux valeurs obtenues avec la méthode ZCT et SCT est due à la manière différente de prendre en compte les masses. Dans le cas de la réaction NA-DCCNa avec une molécule d'eau explicite, la valeur obtenue correspond à  $7,40 \times 10^{-31} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et la différence avec la théorie CTST est légèrement plus importante que précédemment, et s'élève à 0,09. L'effet tunnel, dans ce cas, est égal à 1,39 (ZCT) et 2,33 (SCT).

**Tableau 23 : Constantes cinétiques des étapes limitantes des réactions impliquées dans l'incompatibilité chimique entre le nitrate d'ammonium et le dichloroisocyanurate de sodium**

Réactions	$\Delta G$	$k_{\text{TST}}$	$k_{\text{VTST}}$
$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	40,2 kcal/mol	$2,11 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$	-
$\text{NH}_3 + \text{DCCNa} \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{MCCNa}$	58 kcal/mol	$7,64 \times 10^{-50} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$7,60 \times 10^{-50} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{NH}_3 + \text{DCCNa} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{MCCNa} + \text{H}_2\text{O}$	32,1 kcal/mol	$7,49 \times 10^{-31} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$7,40 \times 10^{-31} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Il est intéressant de constater que l'important rôle de l'eau dans la réaction entre NA et DCCNa est aussi mis en évidence dans le Tableau 23 en termes de constantes cinétiques. En fait, la présence d'une molécule d'eau explicite qui diminue l'énergie d'activation de 25,9 kcal mol<sup>-1</sup>, augmente la constante cinétique de la réaction de 19 ordres de grandeur, démontrant à nouveau le rôle de l'eau comme catalyseur.



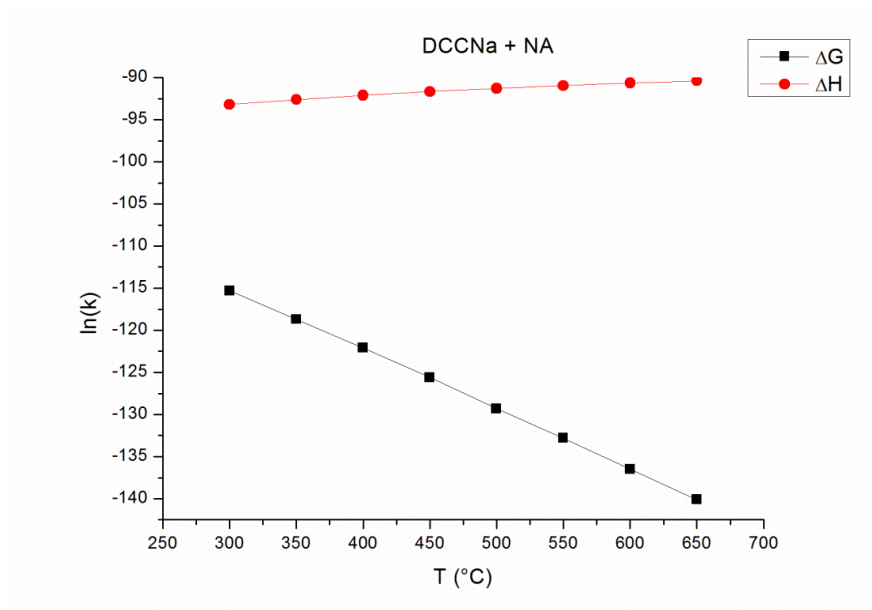
Cette étude n'a servi qu'à confirmer ce qui avait été préalablement observé en termes de  $\Delta G$  et à donner une idée de l'ordre de grandeur des constantes de vitesse des réactions. En effet, aucune différence entre la CTST et la VTST a pu être mise en évidence, du fait des barrières d'activation élevées et comportant des cinétiques extrêmement lentes qui masquent tous les autres effets.

Jusqu'à présent, tous les résultats présentés proviennent de calculs effectués à température ambiante, mais comme la réactivité chimique est souvent influencée par la température, il était également nécessaire d'évaluer l'évolution des constantes de vitesse en fonction d'une augmentation de température.

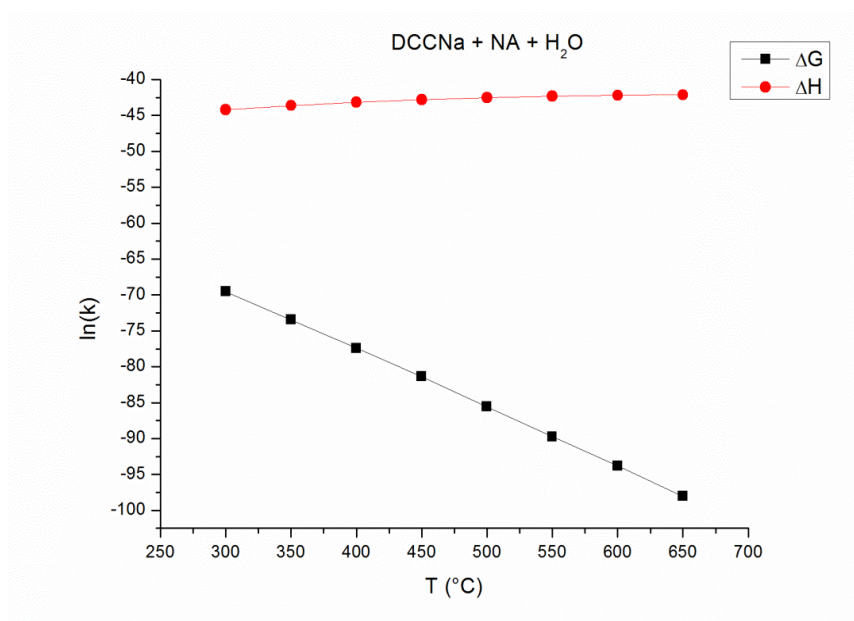
### **6.1. Effet de la température sur les constantes de vitesse**

Les constantes cinétiques des réactions entre le nitrate d'ammonium et le dichloroisocyanurate de sodium, en phase gaz ou en présence d'une molécule d'eau, ont été évaluées dans une plage de température variant de 25°C à 330°C. L'idée consiste à suivre leur évolution dans un intervalle pour lequel les phénomènes de décomposition ont déjà été caractérisés expérimentalement,<sup>175,176</sup> afin de voir s'il existe une température à laquelle la réaction en phase gaz puisse être compétitive avec la réaction comprenant une molécule d'eau explicite.

Les calculs montrent que pour la réaction en phase gaz et pour celle impliquant une molécule d'eau, l'augmentation de la température implique une diminution de la constante cinétique (synonyme d'une augmentation de la barrière d'activation) si celle-ci est calculée à partir de l'énergie libre de Gibbs. La situation est différente si la constante cinétique est calculée à partir de l'enthalpie de réaction, et dans ce cas, une augmentation de la constante cinétique (synonyme d'une diminution de la barrière d'activation) peut être observée pour les deux réactions (Figures 40 et 41). Le comportement différent est probablement dû au terme entropique. En fait, une augmentation de la température, pourrait impliquer une augmentation de l'entropie des réactifs et des produits et par conséquent une plus grande perte d'entropie lorsqu'un état de transition se forme.



**Figure 40 : Dépendance de la constante cinétique de la réaction NA - DCCNa en phase gaz envers la température**



**Figure 41 : Dépendance de la constante cinétique de la réaction NA-DCCNa avec une molécule d'eau envers la température**

Suite à cette analyse, il est possible constater qu'il n'existe aucune température favorisant la réaction entre le DCCNa et le NA en phase gaz par rapport à la réaction en présence d'une molécule d'eau. Plus précisément, l'augmentation de la température joue le même effet défavorisant sur les deux réactions : une augmentation de la température comporte, en effet, une diminution de la constante de vitesse.

## 7. Conclusions

La réactivité entre le nitrate d'ammonium et le dichloroisocyanurate de sodium, l'une des voies envisagée pour l'explication de l'accident de l'usine AZF de Toulouse, a donc été étudiée par voie théorique.

Tout d'abord, une étude concernant le dichloroisocyanurate de sodium a permis de faire des hypothèses sur son propre mécanisme de décomposition et il a été démontré que la décomposition de cette substance se fait par une réaction en deux étapes, menant à la production de l'isocyanate de sodium ( $\text{NaNCO}$ ) et de l'isocyanate de chlore ( $\text{ClNCO}$ ). Ensuite, deux mécanismes de réaction différents entre le dichloroisocyanurate de sodium et le nitrate d'ammonium ont été caractérisés. Il s'agit d'une part, d'une réaction nécessitant une hydrolyse préalable du DCCNa, comme suggéré dans la littérature et, d'autre part, d'une réaction directe entre ces deux molécules. Si d'après les calculs réalisés, l'hydrolyse ne peut pas être la cause de l'explosion survenue à AZF en raison de la grande énergie qu'elle nécessite, la réaction entre le nitrate d'ammonium et le DCCNa se révèle être une cause plus probable.

Le mécanisme mis en jeu consiste en une réaction directe entre l'ammoniac, issu de la décomposition du nitrate d'ammonium, et le dichloroisocyanurate de sodium, menant à la formation d'une molécule de monochloramine et d'une molécule de monochloroisocyanurate de sodium ( $\text{MCCNa}$ ). La monochloramine par réaction avec un radical hydroxyle ou un radical monoxyde d'azote forme les produits  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HNO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{OH}$  et  $\text{NCl}_3$ , qui figurent parmi les produits identifiés expérimentalement. Le monochloroisocyanurate de sodium se décompose différemment (et impliquant des énergies d'activation plus élevées) pour former finalement des molécules comme  $\text{HNCO}$  et  $\text{NCO}$ .

Si le mécanisme mis en évidence en phase gaz montre une cohérence vis-à-vis des données expérimentales en termes de produits caractérisés, il ne parvient pas à rendre compte d'une incompatibilité chimique entre le NA et le DCCNa d'un point de vue énergétique. En effet, la réaction entre le nitrate d'ammonium et le dichloroisocyanurate de sodium montre une énergie d'activation plus élevée que celle de la décomposition du nitrate d'ammonium pur.

En raison de l'hygroscopité des produits étudiés (NA et DCCNa) et des données calorimétriques C80 montrant une différence de comportement évidente entre le mélange séché et le mélange tel que réceptionné, donc contenant de l'eau, une étude sur le rôle de l'eau a été également menée. Lorsque l'on ajoute une molécule d'eau explicite autour du centre réactif de l'étape limitante de la réaction, celle-ci fait visiblement baisser l'énergie de la réaction de décomposition du système NA-DCCNa, alors qu'elle augmente l'énergie mise en jeu pour la décomposition du nitrate d'ammonium pur. La présence de l'eau (interne ou atmosphérique), inévitable pour un produit

hygroscopique stocké dans un hangar, est donc l'élément clef de l'incompatibilité chimique entre le nitrate d'ammonium et le dichloroisocyanurate de sodium.

Le rôle principal de l'eau dans la réaction a été approfondi par une étude exploitant différentes méthodes théoriques pour la modélisation du solvant (modèle discret, modèle de continuum et modèle mixte), et les résultats montrent que la présence d'une molécule d'eau explicite est nécessaire pour expliquer un rôle catalytique car elle agit comme pont à transfert d'hydrogène entre les deux molécules.

Pour compléter l'étude, le calcul des constantes de vitesse correspondantes aux étapes limitantes des réactions de décomposition du nitrate d'ammonium pur et d'interaction entre le nitrate d'ammonium et le DCCNa, avec et sans molécule d'eau, a été effectué à la fois avec la théorie de l'état de transition de Eyring et avec la théorie de l'état de transition variationnelle. Il apparaît que les deux réactions, caractérisées par des barrières énergétiques très élevées, présentent des constantes de vitesse très petites et qu'il n'y a pas une grande différence en termes de résultats obtenus pour leur calcul que l'on utilise l'une ou l'autre théorie. Au contraire l'effet catalytique exercé par une molécule d'eau est visible également en termes de constantes de vitesse : en effet une différence d'ordre 19 existe entre la réaction DCCNa - NA sans et avec l'eau. Ensuite, l'évolution des constantes de vitesse en fonction de la température a été également étudiée mais aucun effet important de favorisation de la réaction n'a été mis en évidence.

D'un point de vue général, cette étude a mis en évidence la complexité du mécanisme de réaction entre le nitrate d'ammonium et le dichloroisocyanurate de sodium et il s'est révélé capable de clarifier l'incompatibilité chimique existant entre ces deux substances mises en examen dans le cadre l'accident de Toulouse. Il s'agit d'une étude complémentaire aux essais expérimentaux, puisqu'elle permet de comprendre le mécanisme de la réaction, qui a montré pouvoir évoluer de manière catastrophique.

Ce travail a fait l'objet d'un article paru dans *Industrial & Engineering Chemistry Research* en 2014.

S. Cagnina, P. Rotureau, G. Fayet, C. Adamo, "Modeling chemical incompatibility : ammonium nitrate and sodium salt of dichloroisocyanuric acid as a case study", *Ind. Eng. Chem. Res.*, DOI : 10.1021/ie502154b



# Chapitre 5 : D'autres incompatibilités du nitrate d'ammonium

---

Dans ce chapitre, une étude concernant le système nitrate d'ammonium - sels nitrés, (peu étudié en littérature,<sup>191</sup> mais mis en cause dans quelques accidents industriels<sup>192,193</sup>), sera accomplie afin de réaliser une première validation de la pertinence de l'outil théorique dans la compréhension du phénomène d'incompatibilité. En parallèle, l'incompatibilité entre le nitrate d'ammonium et un plus large éventail de molécules chlorées sera approfondie afin d'identifier la présence d'un mécanisme d'incompatibilité commun, indice du potentiel prédictif de la modélisation moléculaire.

## 1. Le cas des sels nitrés de sodium

Dans cette partie, le comportement de deux sel nitrés c'est-à-dire le nitrite ( $\text{NaNO}_2$ ) et le nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ), a été analysé. Il s'agit de deux sels pour lesquels peu d'informations sont disponibles dans la littérature particulièrement en ce qui concerne leur réactivité vis-à-vis du nitrate d'ammonium.

Concernant ces deux sels, la base des données ARIA<sup>13</sup> indique qu'ils sont respectivement impliqués dans 7 et 10 accidents majeurs recensés à partir de 1979. Aucun de ces accidents n'a cependant mis en cause la présence de nitrate d'ammonium. Seuls deux accidents semblent avoir été déclenchés à partir d'une incompatibilité entre le nitrite de sodium et le nitrate d'ammonium (Australie, 1995)<sup>192</sup> et entre un mélange nitrite - nitrate de sodium et le nitrate d'ammonium (Hunt Valley - Maryland, 1986),<sup>193</sup> mais les informations sont peu nombreuses et très confuses.

Sur le graphique de calorimétrie C80 obtenu au CERL et montré en Figure 42, il apparaît très clairement qu'une incompatibilité chimique existe entre le nitrate d'ammonium et le nitrite de sodium alors qu'aucune incompatibilité évidente ne se manifeste entre le nitrate de sodium et le nitrate d'ammonium. En effet, si le nitrate d'ammonium pur présente une première activité exothermique autour de 250°C tandis que le nitrite de sodium pur, au contraire, ne montre qu'un pic endothermique à une température plus faible d'environ 275°C, le mélange NA- $\text{NaNO}_2$  (60:40) manifeste une activité exothermique à partir d'environ 50°C et dégage de plus une

quantité de chaleur plus importante que celle dégagée par le nitrate d'ammonium pur (1918 J/g versus 1227 J/g).

Au contraire, en présence du nitrate de sodium qui, lorsqu'il est pur, ne présente aucun pic exothermique dans la plage de température analysée, le mélange NA- $\text{NaNO}_3$  (50:50) ne manifeste aucune activité exothermique différente de celle produite par la décomposition du nitrate d'ammonium pur. En effet, aucun signe de diminution de la température ou d'augmentation de la quantité de chaleur dégagée en présence du contaminant nitrate de sodium n'est observé.

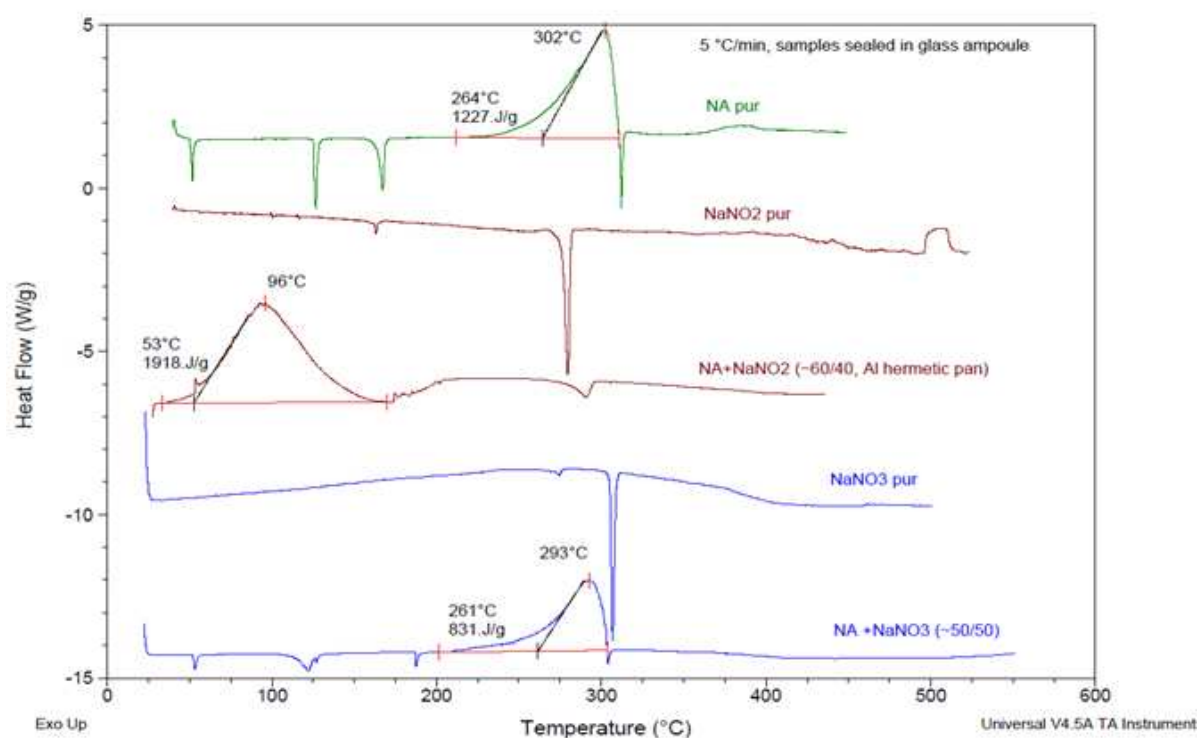


Figure 42 : Courbes C80 du NA,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  purs et des mélanges NA+ $\text{NaNO}_2$  (60:40) et NA+ $\text{NaNO}_3$  (50:50) obtenues par le CERL avec une loi de chauffage de 5°C/min.

C'est dans le but de comprendre et d'expliquer ce comportement expérimental si différent des deux sels envers le nitrate d'ammonium, que l'étude théorique présentée dans la suite, à été menée.

### 1.1. Le nitrite de sodium

Le nitrite de sodium ( $\text{NaNO}_2$ ) est un composé chimique qui se présente normalement sous forme de petites cristaux jaunes ou blancs, et qui est couramment utilisé dans les engrais, dans les conservateurs alimentaires, dans les bombes fumigènes, et comme fixateur de couleur des colorants et des pièces pyrotechniques.<sup>194</sup> Il s'agit d'une substance très toxique, inflammable et

qui, comme le nitrate d'ammonium, appartient à la classe 5.1 (oxydant puissant) selon la classification du transport des marchandises dangereuses (*UN Dangerous Goods System*).<sup>19</sup>

Cependant, selon Addison et Sutton,<sup>195</sup> le  $\text{NaNO}_2$  peut être considéré comme une substance stable et par conséquent sûre. En effet, d'après leurs recherches, les métaux caractérisés par un degré d'oxydation peu élevé forment des sels nitrés qui ne se décomposent pas facilement.

En ce qui concerne la décomposition des nitrites, il a été montré dans la littérature<sup>196</sup> qu'en général cette réaction a lieu à une température inférieure à celle des nitrates et qu'elle dépend de la nature du sel et de la composition de la phase gaz.

Généralement, les nitrites de métaux les plus électropositifs se décomposent pour former l'oxyde selon la réaction :



De plus, si la phase gaz n'est pas immédiatement enlevée, les nitrites ainsi formés, peuvent facilement être oxydés en nitrate.

### 1.1.1. Etude théorique du nitrite de sodium et de son mécanisme de décomposition

Afin d'étudier la réactivité du nitrite de sodium, une étude conformationnelle visant à identifier la géométrie la plus stable de la molécule de  $\text{NaNO}_2$  a été effectuée. Pour cela, deux géométries ont été envisagées.

La première conformation (Figure 43) possède une géométrie de départ où le sodium est en interaction avec l'atome d'azote du groupement  $\text{NO}_2$  du côté opposé aux atomes d'oxygène. Au cours de l'optimisation (M06-2X/6-311+G(2d,2p)), cette structure subit un réarrangement jusqu'à atteindre une conformation où le sodium forme un pont entre l'atome d'azote et un atome d'oxygène, liés par une liaison simple. Simultanément, l'autre liaison N-O se raccourcit jusqu'à atteindre la longueur d'une liaison double à 1,20 Å.

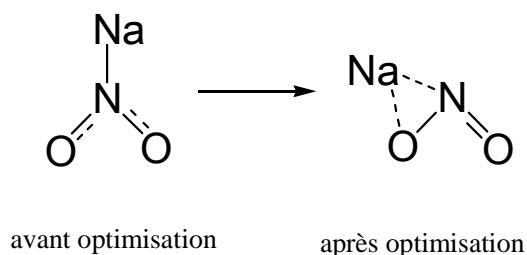


Figure 43 : Première hypothèse sur la géométrie du nitrite de sodium



La seconde géométrie présente au contraire l'atome de sodium en interaction avec les deux atomes d'oxygène. En effet, dans cette conformation, le sodium forme un pont avec les deux atomes d'oxygène, et la charge négative est alors délocalisée sur les trois atomes, la longueur de la liaison O-N étant de 1,25 Å. Cette deuxième géométrie, représentée dans la Figure 44, se révèle plus stable par rapport à la première de 11 kcal mol<sup>-1</sup>, en termes d'énergie libre de Gibbs. Cela confirme les données expérimentales indiquant le sodium comme plus proche de l'atome d'oxygène que de l'atome d'azote<sup>197</sup> dans le sel NaNO<sub>2</sub>.

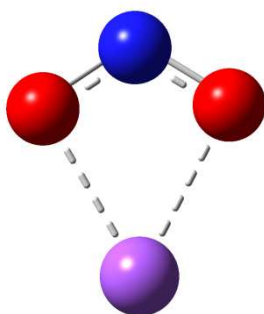
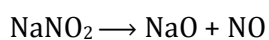


Figure 44 : Géométrie du nitrite de sodium

En partant de cette géométrie, une étude de décomposition du nitrite de sodium a été conduite afin de pouvoir comparer la décomposition des produits purs avec la décomposition du mélange et identifier ainsi la présence d'une incompatibilité (selon la même procédure ayant été utilisée dans les études expérimentales de DSC).

Le mécanisme de décomposition d'une molécule de nitrite de sodium a été obtenu par des calculs DFT au niveau de théorie M06-2X/6-311+G(2d,2p). Conformément à ce qui a été publié en littérature, il a été trouvé que la réaction nécessiterait une énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) de 71,9 kcal mol<sup>-1</sup> pour que le NaNO<sub>2</sub> se décompose (à température et pression ambiante) en oxyde de monosodium (NaO) et monoxyde de sodium (NO).



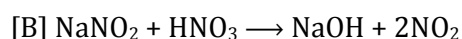
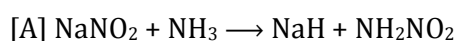
Cela implique que le nitrite de sodium, généralement stable, ne se décompose pas à température ambiante. Le graphique de calorimétrie présenté en Figure 42, confirme ce résultat en montrant qu'aucun pic exothermique n'a pu être mis en évidence dans une plage de température allant de 0 à 400°C et l'observation montre un seul un pic endothermique probablement dû à un phénomène de fusion autour de 275°C.

### 1.1.2. Mécanismes de réaction entre le nitrate d'ammonium et le nitrite de sodium

Selon la même procédure précédemment utilisée pour étudier l'incompatibilité entre le dichloroisocyanurate de sodium et le nitrate d'ammonium, une fois le mécanisme de décomposition des produits purs identifié, l'accent a été mis sur l'identification et l'étude des étapes limitantes du mécanisme de réaction entre les deux substances en jeu. En effet, contrairement au cas NA-DCCNa, la décomposition du mélange nitrate d'ammonium - nitrite de sodium n'a pas fait l'objet d'une étude complète de tout le mécanisme réactionnel : seule l'étape limitante de la réaction directe entre les deux produits a été analysée en détails.

En considérant que, le nitrate d'ammonium se décompose facilement en acide nitrique et en ammoniac ( $\Delta G = 4,9 \text{ kcal mol}^{-1}$  comme discuté au Chapitre 3), la réaction du nitrite de sodium avec chacune de ces espèces a été étudiée par modélisation moléculaire.

Les résultats obtenus permettent de conclure que l'une de ces deux réactions est favorisée par rapport à l'autre. En effet, si la réaction entre le nitrite de sodium et l'ammoniac [A] qui mène à la formation de l'hydruure de sodium (NaH) et d'une molécule de nitramide ( $\text{NH}_2\text{NO}_2$ ) présente une barrière d'activation en termes d'énergie libre de Gibbs de  $101,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ , la réaction entre le nitrite de sodium et l'acide nitrique [B], produisant l'hydroxyde de sodium (NaOH) et deux molécules de dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) passe par un état de transition ( $\text{TS}_{\text{NaNO}_2+\text{HNO}_3}$ ) ayant un  $\Delta G$  de  $44,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ .



De ce fait, seule cette deuxième réaction (dont les énergies et la géométrie de l'état de transition sont présentées dans le Tableau 24 et dans la Figure 45) a été retenue pour la suite de l'étude de l'incompatibilité entre le nitrite de sodium et le nitrate d'ammonium.

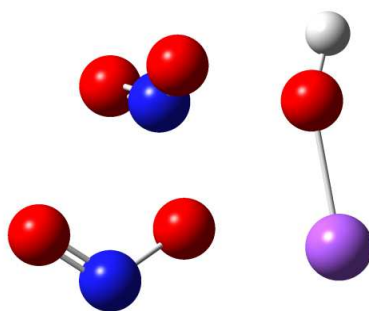


Figure 45 : Géométrie de l'état de transition de la réaction entre le nitrite de sodium et l'acide nitrique

Tableau 24 : Energies relatives (kcal mol<sup>-1</sup>) de la réaction entre le nitrate d'ammonium et le nitrite de sodium

	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$
<b>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></b>	0,0	0,0	0,0
<b>NH<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub></b>	15,3	14,0	4,9
<b>TS<sub>NaNO<sub>2</sub>+HNO<sub>3</sub></sub></b>	50,0	47,4*	49,0
<b>NaOH + 2NO<sub>2</sub></b>	49,5	47,7*	45,6

Les valeurs surprenantes (\*) obtenues pour l'enthalpie de réaction montrent une énergie des produits plus élevée que celle de l'état de transition et cela est dû au calcul des états vibrationnels. Il est en effet probable que dans ce cas, le produit soit moins rigide que l'état de transition et que cela lui permette de peupler un plus grand nombre d'états vibrationnels par rapport à l'état de transition.

Il est intéressant de remarquer que, si dans l'étude DCCNa-NA, l'origine de l'incompatibilité s'expliquait par une réaction directe entre l'ammoniac et le contaminant, dans le cas d'une réaction entre le nitrite de sodium et le nitrate d'ammonium, c'est l'acide nitrique qui joue un rôle clef dans l'interaction avec NaNO<sub>2</sub>.

Cependant l'étude, jusqu'ici conduite en phase gaz, ne permet pas une explication de l'incompatibilité chimique démontrée expérimentalement dans la Figure 42. En effet, l'énergie de la barrière d'activation de la réaction entre HNO<sub>3</sub> et NaNO<sub>2</sub> est supérieure (44,1 kcal mol<sup>-1</sup>) à celle requise pour franchir l'étape limitante de la réaction de décomposition du nitrate d'ammonium pur (homolyse de l'acide nitrique : 40,2 kcal mol<sup>-1</sup>). Bien que les conditions réelles ayant permis les accidents en Australie<sup>192</sup> et aux États-Unis<sup>193</sup> ne soient pas connues, les essais de calorimétrie réalisés (Figure 42) sont basés sur des échantillons "tels que réceptionnés", c'est-à-dire, n'ayant pas subi un séchage et contenant sans doute un certain taux d'humidité. En effet, le nitrate d'ammonium et le nitrite de sodium sont deux sels hygroscopiques.<sup>42,43,194</sup> De ce fait, la prise en compte de l'eau dans le modèle théorique pourrait être pertinente, non seulement pour reproduire au mieux les conditions expérimentales mais aussi pour permettre de mieux comprendre le déroulement de la réaction d'incompatibilité étudiée (comme observé pour l'incompatibilité entre le nitrate d'ammonium et le dichloroisocyanurate de sodium).

### 1.1.3. Effet de l'ajout de molécule(s) d'eau sur la réaction d'incompatibilité

Dans le cas de la réaction entre le nitrite de sodium et le nitrate d'ammonium, l'eau peut favoriser la réaction en diminuant la barrière de l'état de transition ( $TS_{NaNO_2+HNO_3}$ ). Ainsi, dans un premier temps, une molécule d'eau explicite a été introduite dans la géométrie de cet intermédiaire de réaction instable, comme illustré dans la Figure 46.

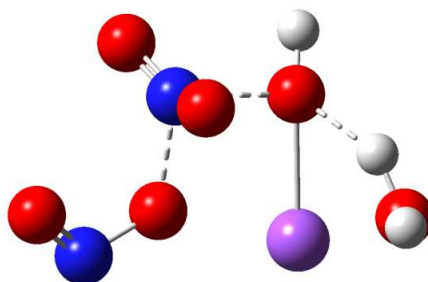


Figure 46 : Molécule d'eau introduite dans la modélisation de l'état de transition de la réaction entre le nitrite de sodium et le nitrate d'ammonium. Les lignes en pointillées indiquent les interactions non covalentes.

Contrairement à la réaction entre le NA et le DCCNa, l'eau n'a pas un rôle de catalyseur actif de la réaction car elle n'intervient pas directement dans le déroulement de cette dernière. En effet, aucun transfert d'hydrogène n'est présent dans cet état de transition et, dans ce cas, l'eau facilite la réaction en favorisant la formation d'un réseau complexe d'interactions non covalentes entre les atomes impliqués dans l'état de transition (lignes en pointillées en Figure 46).

La présence d'une molécule d'eau engendre une baisse de la barrière d'activation de la réaction de 7,4 kcal mol<sup>-1</sup>. Cela rend la réaction entre le nitrate d'ammonium et le nitrite de sodium ( $\Delta G^\ddagger = 36,7$  kcal mol<sup>-1</sup>) compétitive vis-à-vis de la décomposition du nitrate d'ammonium pur ( $\Delta G = 40,2$  kcal mol<sup>-1</sup>) et permet d'expliquer l'incompatibilité visible sur le graphique de calorimétrie en Figure 42.

Afin d'avoir une idée plus précise du rôle de l'eau dans la réaction, la méthode du continuum polarisable (PCM) et la méthode mixte discrète-continue ont été également utilisées. Les résultats obtenus montrent (Figure 47) qu'en modélisant le solvant de manière implicite, l'énergie d'activation de la réaction non seulement ne diminue pas mais, au contraire, augmente de 8,5 kcal mol<sup>-1</sup> par rapport à la réaction en phase gaz et que ce même effet est amplifié lors de l'utilisation de la méthode mixte (augmentation de 9,9 kcal mol<sup>-1</sup>).

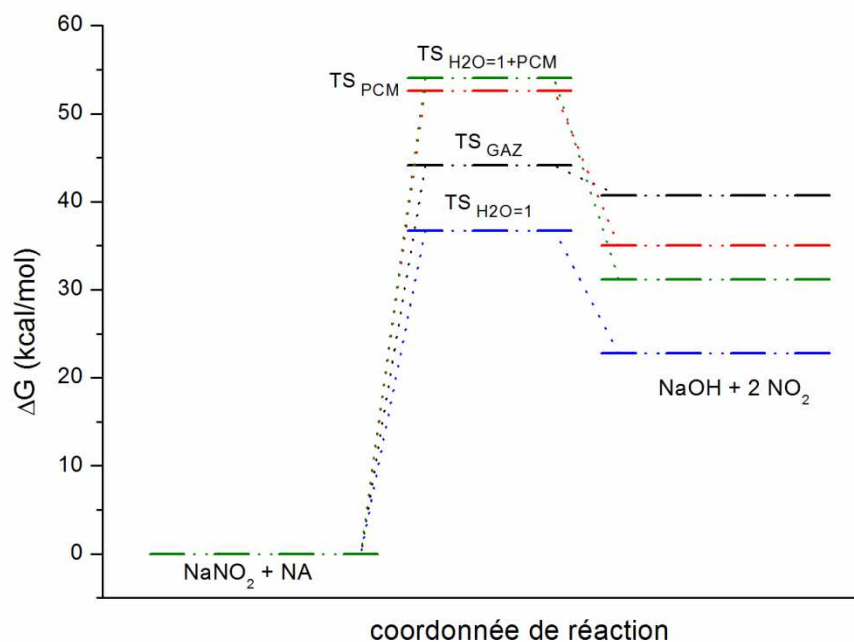


Figure 47 : Effet de l'eau évalué avec des méthodes différentes

Cette tendance peut s'expliquer par les charges des atomes impliqués dans l'état de transition (Tableau 25) :

Tableau 25 : Charges de Mulliken des espèces impliquées dans l'état de transition de la réaction entre le nitrite de sodium et le nitrate d'ammonium

	Phase gaz	n=1	PCM	PCM + n=1
<b>NO<sub>2</sub></b>	-0,11	-0,13	0,17	0,09
<b>NO<sub>2</sub></b>	-0,02	-0,13	-0,47	-0,48
<b>Na</b>	0,77	0,72	0,87	0,83
<b>OH</b>	-0,65	-0,51	-0,57	-0,45
<b>ΔG<sup>*</sup> (kcal mol<sup>-1</sup>)</b>	44,1	36,7	52,6	54,0

En fonction de la méthode choisie pour la prise en compte de l'eau, on constate effectivement que les charges des atomes impliqués dans l'état de transition subissent un changement important. En présence du PCM, avec ou sans molécule d'eau explicite, l'atome de sodium présente une charge positive plus importante (respectivement +0,830 et +0,868) et on trouve la charge négative localisée non seulement sur le groupement OH mais aussi sur le groupement NO<sub>2</sub> (positionné face à l'OH de la molécule de NaOH). En effet, en utilisant la méthode du continuum polarisable, la géométrie de l'état de transition est légèrement différente : la molécule de NaOH se rapproche de sa forme ionique (Na<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>) et le groupement NO<sub>2</sub> tend vers l'ion NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (Figure 48). En revanche, en présence d'une molécule d'eau explicite, cette séparation

de charge est moins importante et la tendance à former des espèces ioniques est décidemment moins évidente. C'est probablement la raison pour laquelle la réaction entre le nitrite de sodium et le nitrate d'ammonium n'est favorisée que dans ces conditions.

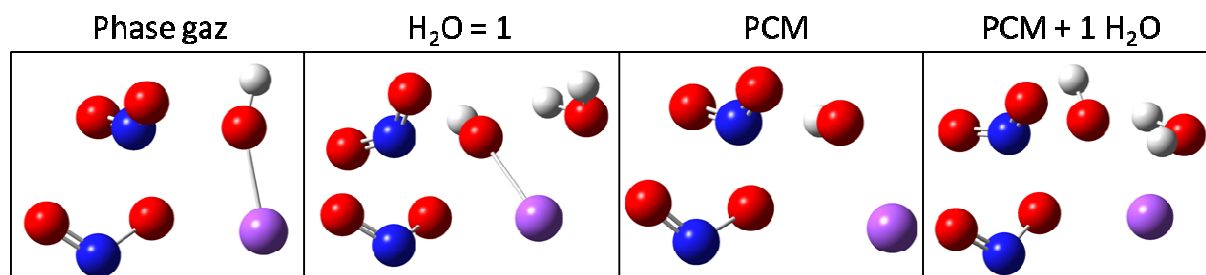


Figure 48 : Géométrie de l'état de transition de la réaction entre le nitrate d'ammonium et le nitrite de sodium avec les différentes méthodes utilisées pour simuler l'effet de l'eau.

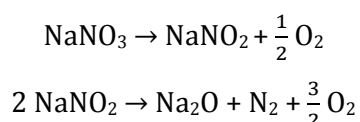
## 1.2. Le nitrate de sodium

Après l'étude du nitrite de sodium, l'accent a été mis sur le nitrate de sodium et son mécanisme de réaction avec le nitrate d'ammonium.

Le nitrate de sodium (NaNO<sub>3</sub>), connu également sous le nom de salpêtre du Chili ou du Pérou à cause de son abondance dans ces pays, est un composé cristallin, incolore, inodore et déliquescent qui trouve son application dans un grand nombre de domaines allant de l'agriculture aux explosifs.<sup>198</sup> Il est employé dans la production d'engrais pour son faible coût et sa capacité à augmenter la quantité d'azote contenue dans le sol, mais il est également utilisé en tant que pesticide, comme agent antimicrobien utilisé dans l'industrie alimentaire pour garantir la conservation, dans la fabrication de feux d'artifice et ou encore dans la production d'explosifs.<sup>198</sup>

Le nitrate de sodium a un point de fusion proche de 308°C. S'il est chauffé jusqu'à décomposition, il émet des gaz toxiques (y compris des oxydes d'azote), mais n'est toutefois pas sensible à la détonation.<sup>83</sup> La littérature indique que la décomposition du nitrate de sodium commence lentement à 600°C et s'accélère à partir de 756°C.<sup>199</sup>

D'après les expériences conduites par Freeman<sup>199</sup> en 1956, la réaction se termine à 910°C et la perte de masse est le signal de la présence du seul oxyde de sodium. En effet, ses courbes de perte de poids obtenues par thermogravimétrie ne contiennent aucune preuve de l'occurrence de plus d'une réaction. Cependant, les données obtenues par Freeman et d'autres auteurs<sup>200</sup> par spectrométrie de masse indiquent que la première étape de la décomposition du nitrate de sodium implique principalement la formation du nitrite de sodium et d'oxygène et que c'est seulement dans un deuxième temps qu'a lieu la décomposition du nitrite en oxyde de sodium :



De plus, il a été mis en évidence que tous les nitrates ne se décomposent pas de la même façon car la nature du sel (qui dépend de la nature du cation) joue également un rôle dans cette réaction. Les études de Stern<sup>201</sup> affirment que la possibilité de retrouver le nitrite de sodium en tant qu'intermédiaire instable dans la décomposition du nitrate de sodium est tout à fait réelle, ceci étant dû au fait que le nitrite d'un métal est généralement (surtout s'il s'agit de nitrates covalents) beaucoup moins stable que son nitrate.

Les nitrates de métaux alcalins et alcalino-terreux sont tous ioniques et sur une certaine plage de température les nitrites et les nitrates sont également instables, ce qui augmente la complexité des réactions de décomposition impliquant ces substances. Ainsi, d'après Stern, la nature du cation influence la décomposition par sa capacité à déformer l'ion nitrate et que les enthalpies de décomposition deviennent ainsi des fonctions linéaires de la propriété de cations  $r^{\frac{1}{2}} / Z^*$  où  $r$  est le rayon cationique et  $Z^*$  la charge nucléaire effective.<sup>202</sup>

### 1.2.1. Etude théorique du nitrate de sodium et son mécanisme de décomposition

Dans le cas du nitrate de sodium, aucune étude structurale n'a été nécessaire afin d'identifier la géométrie du sel. En effet, la seule géométrie raisonnable est celle qui voit le sodium (présentant une charge de +0,808) en interaction avec l'atome d'oxygène le plus électronégatif parmi les deux autres, à une distance 2,06 Å. La géométrie du minimum stable du nitrate de sodium est représentée dans la Figure 49 :

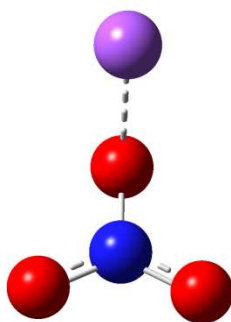
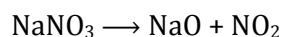


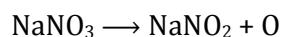
Figure 49 : Géométrie du minimum stable du nitrate de sodium

À partir de cette géométrie, une étude sur le mécanisme de décomposition du nitrate de sodium a été conduite au niveau M06-2X/6-311+G(2d,2p). Deux réactions différentes, cohérentes avec celles proposées en littérature,<sup>199,200</sup> ont été mises en évidence.

La première est une réaction qui, en partant du nitrate de sodium, mène directement à la formation de l'oxyde de sodium et du dioxyde d'azote (produits expérimentalement identifiés par thermogravimétrie) avec une énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) de 82,3 kcal mol<sup>-1</sup> :



La seconde est une réaction qui prévoit la décomposition du nitrate de sodium en nitrite de sodium et oxygène (produits expérimentalement identifiés par spectrométrie de masse) avec une énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) de 132,6 kcal mol<sup>-1</sup> :



On constate que les  $\Delta G$  calculés pour les deux réactions confirment ce que la littérature et le graphique de calorimétrie en Figure 42 suggèrent, à savoir que le nitrate de sodium ne se décompose pas à température ambiante. En outre, on peut observer que parmi les deux réactions, celle qui conduit à la formation d'oxyde de sodium et de dioxyde d'azote est favorisée (en termes d'énergie) par rapport à celle qui génère le nitrite de sodium.

En effet, la formation du nitrite de sodium est celle qui présente, parmi toutes les réactions étudiées concernant le nitrate ou le nitrite de sodium, l'énergie la plus élevée (132,6 kcal mol<sup>-1</sup>). Si l'on considère le mécanisme proposé en littérature<sup>200</sup> selon lequel deux réactions consécutives et chevauchantes ont lieu : la décomposition initiale du nitrate de sodium en nitrite de sodium et la décomposition suivante du nitrite de sodium en oxyde de sodium, on remarque que la première réaction est l'étape limitante du mécanisme. La décomposition du nitrite de sodium, comme décrit auparavant, a une énergie de 71,9 kcal mol<sup>-1</sup>.

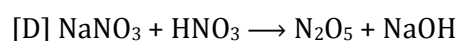
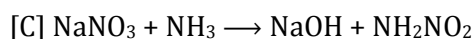
### **1.2.2. Mécanismes de réaction entre le nitrate d'ammonium et le nitrate de sodium**

Suite à l'étude de décomposition du nitrate de sodium pur, un mécanisme de décomposition entre ce sel et le nitrate d'ammonium a été envisagé. Comme réalisé pour le nitrite de sodium, la décomposition du mélange n'a pas fait l'objet d'une étude complète de tout le mécanisme réactionnel. Seule, l'étape limitante de la réaction directe entre les deux produits a été analysée



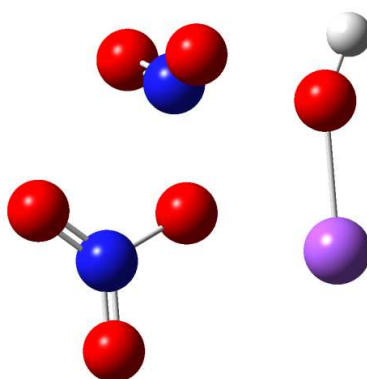
plus en détail. À nouveau, les réactions du nitrate de sodium avec l'ammoniac et l'acide nitrique, produits issus du nitrate d'ammonium ( $\Delta G = 4,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), ont été ainsi étudiées.

La première réaction [C] mène à la formation de l'hydroxyde de sodium (NaOH) et d'une molécule de nitramide ( $\text{NH}_2\text{NO}_2$ ) et présente une énergie d'activation de  $71,8 \text{ kcal mol}^{-1}$  en termes d'énergie libre de Gibbs. La deuxième [D] mène également à la formation de l'hydroxyde de sodium mais avec une molécule de pentoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) et une énergie d'activation de  $50,7 \text{ kcal mol}^{-1}$  en termes d'énergie libre de Gibbs.



Comme dans le cas du nitrite de sodium, on constate ici qu'une réaction avec l'acide nitrique est le chemin favorisé dans l'interaction entre le nitrate de sodium et le nitrate d'ammonium. C'est pour cette raison que cette réaction est la seule retenue pour la suite de l'étude théorique visant à confirmer les résultats expérimentaux selon lesquels il n'existe aucune incompatibilité entre ces deux substances.

La géométrie de l'état de transition de la réaction [D] est représentée dans la Figure 50.



**Figure 50 : Géométrie de l'état de transition de la réaction entre le nitrate de sodium et l'acide nitrique**

La Figure 50 montre une similitude dans la géométrie de l'état de transition de la réaction entre le nitrate de sodium et l'acide nitrique et celle de l'état de transition de la réaction entre le nitrite de sodium et l'acide nitrique (Figure 45). D'un point de vue qualitatif, par visualisation du mode normal de vibration, on peut constater dans les deux cas que les atomes concernés, sont O-N-O, où le premier oxygène est celui provenant de NaOH, l'azote celui de  $\text{NO}_2$  et le deuxième oxygène celui de  $\text{NO}_3$  ou  $\text{NO}_2$  (selon le sel étudié). De plus, d'un point quantitatif, on observe que la fréquence imaginaire des deux états de transition présente une valeur similaire :  $\omega_{\text{TS\_NaNO}_3} = 256i \text{ cm}^{-1}$  et  $\omega_{\text{TS\_NaNO}_2} = 202i \text{ cm}^{-1}$ .

D'un point de vue énergétique (Tableau 26), l'étude jusqu'ici conduite en phase gaz souligne ce qui avait déjà été montré par calorimétrie (Figure 42), c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'incompatibilité entre le nitrate de sodium et le nitrate d'ammonium.

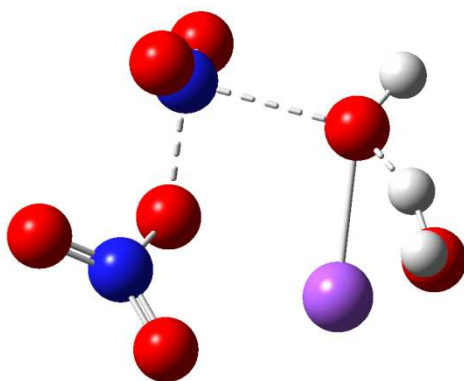
Tableau 26 : Energies relative (kcal mol<sup>-1</sup>) de la réaction entre NA et le nitrate de sodium

	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$
<b>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></b>	0,0	0,0	0,0
<b>NH<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub></b>	15,3	14,0	4,9
<b>TS<sub>NaNO<sub>3</sub>+HNO<sub>3</sub></sub></b>	57,9	55,4	55,6
<b>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+NaOH</b>	40,8	38,8	45,8

La présence du contaminant n'engendre pas ( $\Delta G^\ddagger = 50,7$  kcal mol<sup>-1</sup>), dans ces circonstances, une barrière d'activation plus basse que celle obtenue pour la décomposition du nitrate d'ammonium pur ( $\Delta G = 40,2$  kcal mol<sup>-1</sup>). Toutefois, compte tenu de la nature hygroscopique du nitrate d'ammonium et de l'effet catalytique que l'eau exerce dans les réactions NA + DCCNa et NA + NaNO<sub>2</sub>, une étude prenant en compte l'eau a été également réalisée afin de reproduire au mieux les conditions expérimentales mais également, confirmer l'importance du rôle de l'eau dans ces réactions.

### 1.2.3. Effet de l'ajout de molécule(s) d'eau sur la réaction d'incompatibilité

Comme pour la réaction entre le nitrite de sodium et le nitrate d'ammonium, l'eau ne peut favoriser la réaction qu'en diminuant la barrière de l'état de transition (TS<sub>NaNO<sub>3</sub>+HNO<sub>3</sub></sub>) entre le nitrate de sodium et l'acide nitrique. Aussi, dans un premier temps, une molécule d'eau explicite a été introduite dans la géométrie de cet intermédiaire de réaction instable, comme illustré dans la Figure 51 :



**Figure 51 : Molécule d'eau introduite dans la modélisation de l'état de transition de la réaction entre le nitrate de sodium et le nitrate d'ammonium. Les lignes en pointillées indiquent les interactions non covalentes**

Comme dans le cas du nitrite, l'eau n'intervient pas directement dans le déroulement de la réaction mais forme un réseau complexe d'interactions non covalentes entre les atomes impliqués dans l'état de transition. Les interactions faibles qui se créent entre les atomes provoquent une diminution de la barrière d'activation de la réaction de 9 kcal mol<sup>-1</sup>. Néanmoins, l'énergie associée à cette barrière ( $\Delta G^\ddagger = 41,7$  kcal mol<sup>-1</sup>) reste plus élevée par rapport à l'énergie de décomposition du nitrate d'ammonium pur ( $\Delta G = 40,2$  kcal mol<sup>-1</sup>).

Dans un deuxième temps, la méthode du solvant implicite (PCM) et la méthode mixte discrète-continuum (PCM auquel s'ajoute une molécule d'eau explicite) ont également été testées et les résultats confirment la tendance déjà observée pour le nitrite de sodium. En effet, dans les deux cas, on observe une augmentation de l'énergie d'activation à peu près de 16 kcal mol<sup>-1</sup> comme le montre la Figure 52.

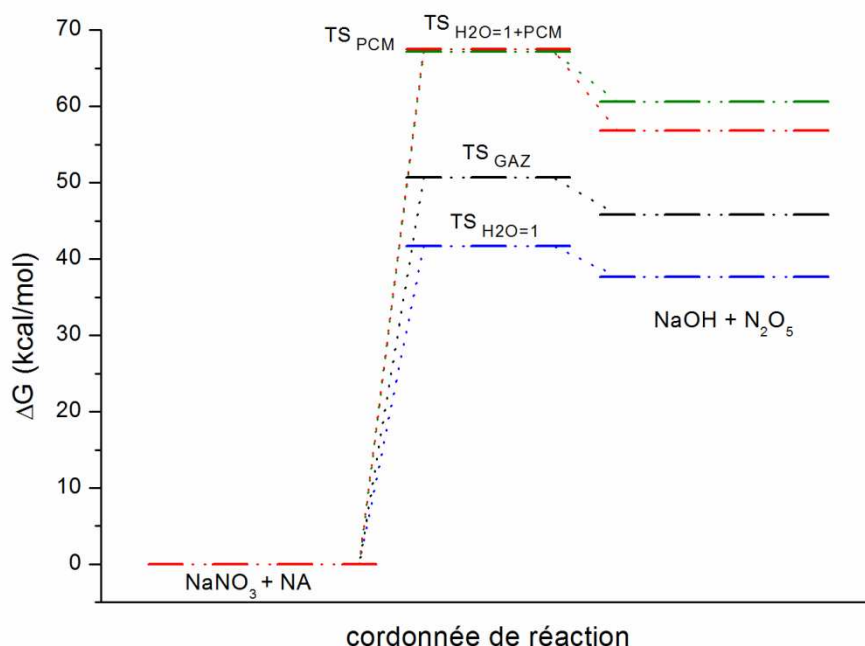


Figure 52 : Effet de l'eau évalué avec des méthodes différentes

Comme dans le cas du  $\text{NaNO}_2$ , le comportement de l'énergie d'activation vis-à-vis de la méthode utilisée pour la modélisation de l'eau peut s'expliquer par les charges portées par les atomes impliqués dans l'état de transition. En effet, dans ce cas ces deux méthodes amènent également une séparation de charge (Tableau 27) et on obtient une charge positive plus importante sur l'atome de sodium (+0,887 pour le PCM et +0,844 pour le PCM plus une molécule d'eau explicite) et une charge négative délocalisée non seulement sur le groupement OH mais aussi sur le groupement  $\text{NO}_2$  (positionné face à l'OH de la molécule NaOH).

Tableau 27 : Charges de Mulliken des espèces impliquées dans l'état de transition de la réaction entre le nitrate de sodium et le nitrate d'ammonium

	Phase gaz	n=1	PCM	PCM + n=1
$\text{NO}_2$	0,10	0,23	-0,26	-0,11
$\text{NO}_3$	-0,19	-0,22	0,04	-0,11
Na	0,71	0,64	0,89	0,84
OH	-0,63	-0,66	-0,66	-0,60
$\Delta G^\ddagger$	50,7 kcal mol <sup>-1</sup>	41,7 kcal mol <sup>-1</sup>	67,2 kcal mol <sup>-1</sup>	67,5 kcal mol <sup>-1</sup>

Le fait que la localisation des charges change en fonctions des différentes méthodes permettant la prise en compte de l'eau engendre plusieurs géométries possibles, représentées en Figure 53 :

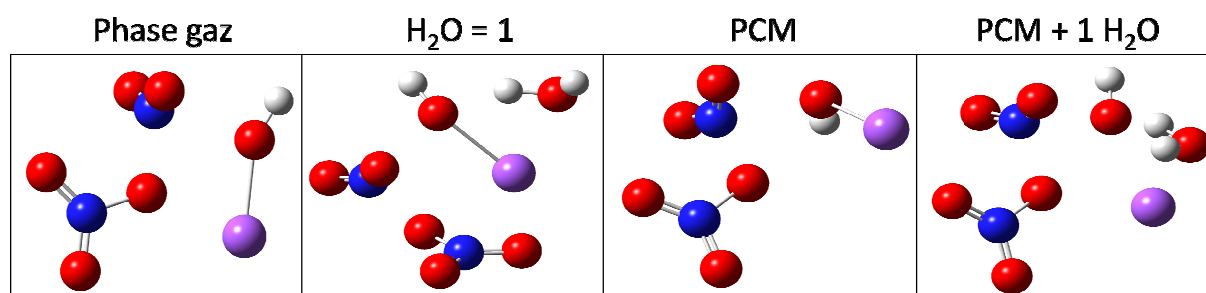


Figure 53 : Géométries de l'état de transition de la réaction entre le nitrate d'ammonium et le nitrate de sodium avec les différentes méthodes utilisées pour simuler l'effet de l'eau

Globalement, comme pour le nitrite de sodium, on constate que, dans la réaction entre le nitrate de sodium et le nitrate d'ammonium, seule une molécule d'eau explicite positionnée autour de l'état de transition est capable d'agir dans le sens de la diminution de la barrière d'énergie. Toutefois, à la différence du nitrite, bien que la stabilisation fournie par une molécule d'eau explicite se révèle importante, elle est tout de même insuffisante pour rendre la réaction compétitive avec la décomposition du nitrate d'ammonium pur. Par conséquent, conformément à ce qui a été obtenu expérimentalement, aucune incompatibilité chimique n'a pu être mise en évidence, que ce soit en phase gaz ou en présence d'eau (humidité).

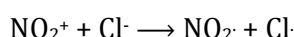
La mise en évidence d'une explication théorique pour l'incompatibilité entre le nitrate d'ammonium et le nitrite de sodium (en présence d'une molécule d'eau) et non pas entre le nitrate d'ammonium et le nitrate de sodium, cohérente avec les essais expérimentaux, confirme la pertinence de la modélisation moléculaire dans l'étude des incompatibilités chimiques et sa complémentarité avec les méthodes expérimentales.

Dans la suite, le caractère prédictif de la méthode sera testé avec une étude sur un ensemble de produits chlorés.

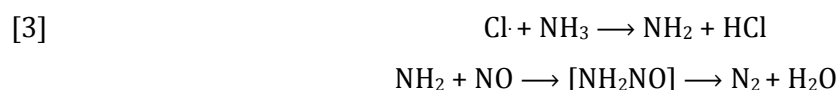
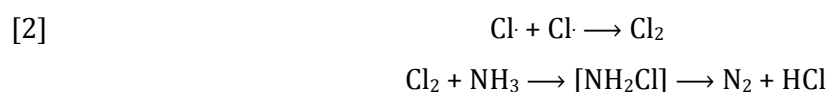
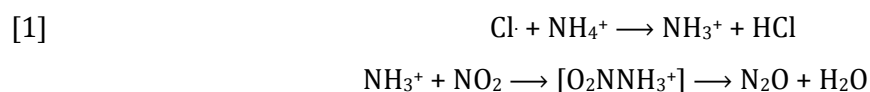
## 2. Le cas des produits chlorés

Comme mentionné dans le Chapitre 1, les produits chlorés figurent parmi les principales substances incompatibles avec le nitrate d'ammonium.<sup>42,43</sup> En effet, de nombreuses études expérimentales démontrent<sup>56,67,74,75,85,203,204</sup> que l'addition d'une petite quantité de chlore donne lieu à une diminution significative de la température de décomposition du nitrate d'ammonium pur et à une augmentation de la quantité de chaleur dégagée. À partir des résultats expérimentaux, des hypothèses sur le mécanisme de réaction ont permis de proposer une explication de la catalyse du chlore sur le nitrate d'ammonium.<sup>75,205-207</sup>

Les mécanismes envisagés sont initiés par l'ion  $\text{Cl}^-$  et poursuivis par des réactions radicalaires en chaîne<sup>75</sup> impliquant  $\text{Cl}^\cdot$  et nécessitant la présence de l'acide nitrique<sup>85</sup> ainsi que de l'ammoniac.<sup>189</sup> Depuis 1922,<sup>56</sup> de nombreuses recherches ont montré la synergie entre l'acide nitrique et l'ion  $\text{Cl}^-$  (provenant des chlorures de sodium, potassium, ammonium, barium [...] ainsi que de l'acide chlorhydrique) et ont conclut que la présence d'un environnement réactionnel acide (même produit par  $\text{HNO}_3$  issu de la décomposition du nitrate d'ammonium) est nécessaire pour que le chlore puisse exprimer son activité catalytique dont l'étape clé mène à la formation des radicaux  $\text{NO}_2^\cdot$  et  $\text{Cl}^\cdot$ .



Keenan et Dimitriades confirment en 1962<sup>75</sup> l'importance de la formation des radicaux chlore et dioxyde d'azote produits à partir de la réaction précédente, et poursuivent l'étude en proposant trois réactions différentes pour expliquer la catalyse :



En 2005, à la suite de tests de calorimétrie, Sun et al.<sup>67</sup> revisitent un peu le mécanisme de catalyse du chlore que l'on vient de décrire et proposent un nouveau chemin ionique (détaillé dans le Chapitre 1) dans lequel l'ion  $\text{Cl}^-$  et l'ion  $\text{H}^+$  jouent un rôle d'activateur sur  $\text{NO}_2^+$  et  $\text{NH}_3$  en produisant la molécule de  $\text{NO}_2\text{Cl}$ . Celle-ci réagit à son tour avec l'ion ammonium afin de former un ion nitramide capable de se décomposer en  $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$ .

Comme on peut le constater, jusqu'à maintenant, aucune évidence expérimentale ou théorique n'a permis d'expliquer la catalyse des substances chlorées sur la décomposition du nitrate d'ammonium de façon générale et sans ambiguïté. En outre, vu la similitude des mécanismes proposés par exemple pour  $\text{NaCl}$  ou  $\text{HCl}$ , il est délicat de déterminer si la catalyse due aux substances chlorées provient uniquement de l'atome (ou l'ion)  $\text{Cl}$  ou si le reste de la molécule joue également un rôle (et si oui, lequel).

Pour cela, afin de déterminer l'existence d'un mécanisme général de catalyse des substances chlorées sur le nitrate d'ammonium, c'est-à-dire si l'on peut distinguer une orientation générale permettant de prédire *a priori* la réactivité d'une substance chlorée vis-à-vis du nitrate d'ammonium, une étude théorique impliquant un large éventail de substances chlorées a été réalisée.

### 2.1. Les molécules chlorées sélectionnés

Pour atteindre l'objectif mentionné ci-dessus, différents types de molécules chlorées ont été choisis : la molécule de dichlore, dont le rôle dans l'accélération de la réaction de décomposition du nitrate d'ammonium pur a été proposé par Keenan et Dimitriades,<sup>75</sup> des acides tels que l'acide chlorhydrique et l'acide hypochloreux ainsi que leurs sels de sodium respectifs, dont des preuves catalytiques ont également été identifiées par Sun et al.,<sup>67</sup> Rayson et al.<sup>189</sup> et Keenan et al.,<sup>206</sup> et enfin des radicaux  $\text{Cl}\cdot$  et  $\text{OCl}\cdot$  que l'on peut former à partir de ces acides et qui sont souvent présents dans les mécanismes proposés. De plus, la volonté d'évaluer le rôle éventuel du cation dans la catalyse de la décomposition du nitrate d'ammonium a mené à étudier le comportement des sels de deux autres métaux alcalins (Li et K).

### 2.2. Réactivité des molécules chlorées vis-à-vis de l'ammoniac et de l'acide nitrique

Puisque le nitrate d'ammonium se décompose facilement en acide nitrique et ammoniac ( $\Delta G = 4,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) et qu'il a été démontré dans les paragraphes précédents que c'est généralement l'interaction entre l'une de ces deux molécules et le contaminant qui peut mener à la formation de produits dangereux ou à une baisse de l'énergie d'activation de la réaction par rapport à la décomposition du nitrate d'ammonium pur (incompatibilité), on propose ici une analyse restreinte à la réactivité des molécules chlorées vis-à-vis de l'ammoniac et de l'acide nitrique, respectivement. L'idée est de déterminer la possibilité de définir un comportement commun pour toutes les molécules chlorées composant l'ensemble choisi : c'est-à-dire évaluer une réactivité préférentielle avec l'ammoniac (cas du DCCNa) ou avec l'acide nitrique (cas des sels nitrés) et si, le cas échéant, il est possible de mettre en évidence un mécanisme réactionnel général par lequel s'exprime l'incompatibilité.

### 2.2.1. Les réactions avec l'ammoniac

Des réactions directes entre les molécules sélectionnées et l'ammoniac ont été proposées et la barrière d'énergie d'activation de chaque réaction a été évaluée en phase gaz (à température et pression standard) au niveau de théorie M06-2X/6-311+G(2d,2p).

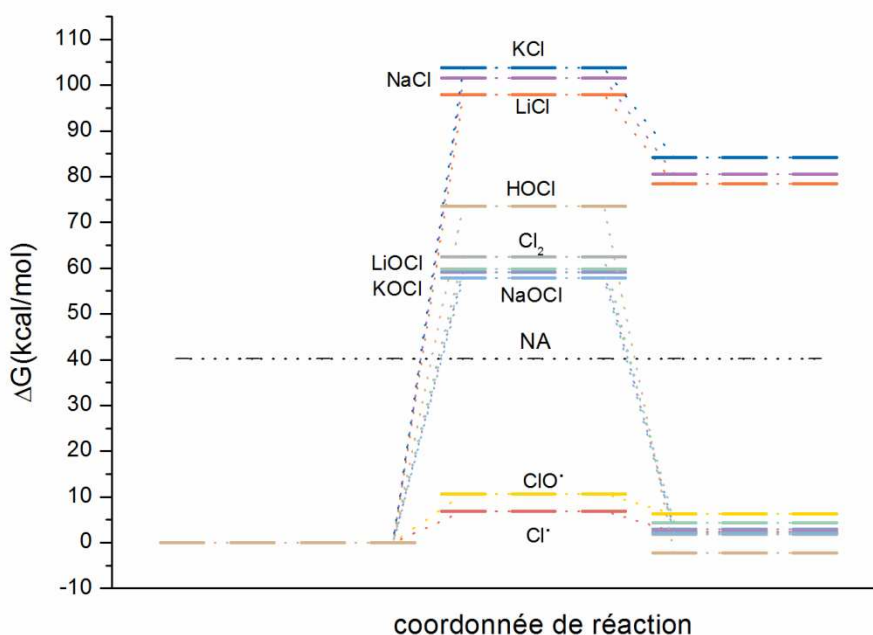
Les réactions envisagées entre les molécules chlorées et l'ammoniac sont des réactions qui mènent à la formation de produits précurseurs des produits dangereux (notamment  $\text{NH}_2\text{Cl}$ , dont le rôle de précurseur de la trichloramine a été mis en évidence dans l'étude du  $\text{DCCNa}^{76,177}$  ou des radicaux présentant un rôle dans la catalyse de l'incompatibilité d'après la littérature.<sup>75</sup>

La liste des réactions étudiées figure ci-dessous :

1.  $\text{NH}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$
2.  $\text{NH}_3 + \text{HCl} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$
3.  $\text{NH}_3 + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{NH}_2\cdot + \text{HCl}$
4.  $\text{NH}_3 + \text{NaCl} \longrightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{NaH}$
5.  $\text{NH}_3 + \text{LiCl} \longrightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{LiH}$
6.  $\text{NH}_3 + \text{KCl} \longrightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{KH}$
7.  $\text{NH}_3 + \text{OCl}\cdot \longrightarrow \text{NH}_2\cdot + \text{HOCl}$
8.  $\text{NH}_3 + \text{HOCl} \longrightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
9.  $\text{NH}_3 + \text{NaOCl} \longrightarrow \text{NH}_2\cdot + \text{NaOH}$
10.  $\text{NH}_3 + \text{LiOCl} \longrightarrow \text{NH}_2\cdot + \text{LiOH}$
11.  $\text{NH}_3 + \text{KOCl} \longrightarrow \text{NH}_2\cdot + \text{KOH}$

Comme observé sur la Figure 54, il apparaît très clairement que dans le cas d'une interaction avec l'ammoniac, seules les réactions concernant les radicaux  $\text{Cl}\cdot$  ou  $\text{OCl}\cdot$  présentent des barrières de réaction plus basses (en termes d'énergie libre de Gibbs) que celle impliquée dans la décomposition du nitrate d'ammonium pur ( $\Delta G = 40,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).



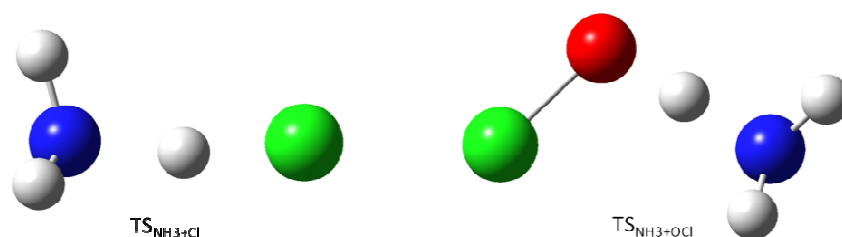


**Figure 54 : Barrières d'activation des différentes réactions impliquant les différentes espèces chlorées vis-à-vis de l'ammoniac**

On peut néanmoins supposer que l'incompatibilité mise en évidence n'a pas lieu par réaction directe entre l'ammoniac et la substance en question, étant donné qu'expérimentalement des incompatibilités chimiques avec le nitrate d'ammonium ont été identifiées aussi à partir d'autres produits (notamment  $\text{NaCl}^{75}$ ). Au contraire, une étape intermédiaire où le radical  $\text{Cl}\cdot$  ou  $\text{ClO}\cdot$  se forme ou bien une réaction directe entre la substance chlorée et l'acide nitrique sont également envisageables.

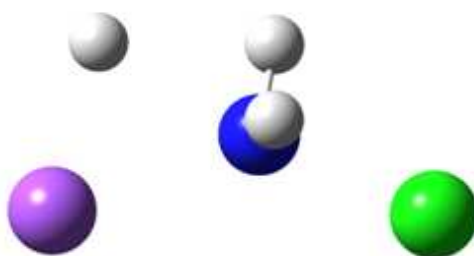
Notons que la réaction numéro 2 sur la liste, c'est-à-dire celle entre l'ammoniac et l'acide chlorhydrique produisant le chlorure d'ammonium n'apparaît pas sur le graphique de la Figure 54 parce qu'il s'agit d'une réaction dite *sans barrière*, pouvant facilement avoir lieu en passant par une étape légèrement endothermique ( $\Delta G = 0,04 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). D'autre part la présence du chlorure d'ammonium comme une substance pouvant jouer un rôle dans la décomposition du nitrate d'ammonium pur, a déjà été mise en évidence.<sup>208</sup>

Sur la base de la géométrie des états de transition, trois mécanismes de réactions différents peuvent être mis en lumière pour les réactions analysées dans le cadre de cette étude. Le premier mécanisme (impliqué dans les réactions entre l'ammoniac et le radical chlore ou le radical monoxyle de chlore) est en un transfert d'hydrogène de l'ammoniac au chlore (cas du  $\text{Cl}\cdot$ ,  $\omega_i = -684,2 \text{ cm}^{-1}$ ) ou à l'oxygène (cas du  $\text{ClO}\cdot$ ,  $\omega_i = -1972,4 \text{ cm}^{-1}$ ). Les géométries des deux états de transition sont représentées dans la Figure 55 :



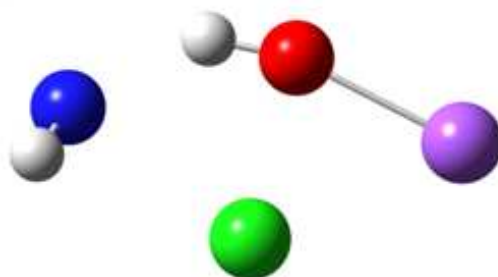
**Figure 55 : Géométries des états de transition des réactions de l'ammoniac avec les radicaux chlore et monoxyde de chlore**

Le deuxième mécanisme (impliqué dans les réactions des chlorures alcalins) consiste en un transfert concerté d'atomes : le chlore attaque l'azote *en anti* par rapport à l'hydrogène qui se déplace en direction de l'atome du sodium. La géométrie de l'état de transition de la réaction entre l'ammoniac et le chlorure de sodium est représentée dans la Figure 56 :



**Figure 56 : Géométrie de l'état de transition de la réaction entre l'ammoniac et le chlorure de sodium**

Enfin, le troisième mécanisme correspond à celui impliqué dans les réactions entre l'ammoniac et les hypochlorites des métaux alcalins et présente un transfert concerté à quatre centres où le chlore se déplace vers l'azote en même temps que l'hydrogène passe de l'azote à l'oxygène. La géométrie de cet état de transition pour la réaction entre l'ammoniac et l'hypochlorite de sodium est représentée en Figure 57 :



**Figure 57 : Géométrie de l'état de transition de la réaction entre l'ammoniac et l'hypochlorite de sodium**

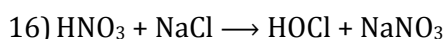
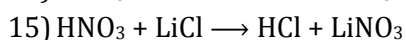
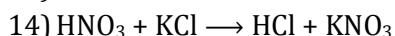
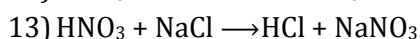
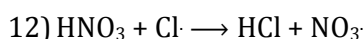
Comme on peut le voir sur la Figure 54, chacun de ces trois mécanismes présente une énergie d'activation très proche, quel que soit le cation formant le sel. Cette tendance amène donc à

penser que le cation (Na, Li ou K) en jeu dans le mécanisme, n'a pas d'influence significative sur la barrière de la réaction.

Les états de transition des réactions de l'ammoniac avec le chlore ( $\text{Cl}_2$ ) et l'acide hypochloreux ( $\text{HOCl}$ ) présentent deux géométries différentes. Dans le premier cas, un atome de chlore s'éloigne de l'autre pour se rapprocher d'un hydrogène en train de se détacher de l'azote. Dans le deuxième cas, une structure à quatre centre O-Cl-N-H se forme pour permettre un transfert concerté des atomes d'hydrogène et du chlore.

### 2.2.2. Les réactions avec l'acide nitrique

Des réactions directes entre ces mêmes molécules chlorées et l'acide nitrique ont été étudiées et la barrière d'activation de quelques réactions a également été évaluée. Une étude préliminaire a été réalisé sur les réactions entre l'acide nitrique et le radical chlore ou les sels des métaux alcalins :



Les réactions numéro 12 à 14 présentent une barrière en termes d'énergie libre de Gibbs qui est respectivement égale à  $17,4 \text{ kcal mol}^{-1}$  (dans le cas du radical  $\text{Cl}\cdot$ ) et à  $27,6$  et  $29,4 \text{ kcal mol}^{-1}$  (dans le cas de  $\text{NaCl}$  et  $\text{KCl}$ ) et paraissent donc compétitives avec la décomposition du nitrate d'ammonium pur.

En ce qui concerne la réaction 15, l'état de transition n'a pas pu être identifié et on se demande s'il est possible que le cation joue un rôle dans le déroulement de la réaction, comme il s'agit d'un sel d'un métal alcalin (tout comme  $\text{NaCl}$  et  $\text{KCl}$ ).

Le dernière réaction, dans laquelle l'acide hypochloreux et le nitrite de sodium sont produits à partir de l'acide nitrique et du chlorure de sodium est différente, car elle montre une énergie d'activation de  $77,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

A cause des données disponibles actuellement limitées, il semble compliqué de définir un comportement général des substances chlorées vis-à-vis de l'acide nitrique. Néanmoins, pour les énergies jusqu'à présent obtenues sur l'ensemble des molécules choisies, une réaction entre le radical chlore et l'ammoniac semble être le chemin le plus approprié pour expliquer les incompatibilités entre NA et les substances chlorées caractérisées en littérature. De ce fait, une

étude sur les mécanismes et les énergies impliquées dans la formation du radical  $\text{Cl}\cdot$  à partir de la molécule chlorée originale mériterait d'être été réalisée.

### 3. Conclusions

Dans ce chapitre, les sels  $\text{NaNO}_2$  et  $\text{NaNO}_3$  ont été étudiés seuls et en mélange avec le nitrate d'ammonium et une première analyse de la réactivité des substances chlorées vis-à-vis du nitrate d'ammonium a été réalisée.

Tout d'abord, une étude bibliographique sur les sels nitrés a permis de faire des hypothèses sur les mécanismes impliqués dans la décomposition du nitrite et nitrate de sodium purs. Bien que deux réactions conduisant à la formation de l'oxyde de sodium et des radicaux  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  aient été identifiées, les résultats théoriques obtenus ont confirmé les données expérimentales présentées en littérature : les deux sels ne se décomposent pas à température et pression ambiante puisqu'ils présentent des énergies de décomposition importantes, c'est-à-dire de l'ordre de  $70 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Ensuite, la réactivité de chaque sel nitré face au nitrate d'ammonium a été étudiée et il en résulte qu'une énergie d'activation plus basse que celle impliquée dans la décomposition du nitrate d'ammonium pur se manifeste en présence du nitrite de sodium et d'une molécule d'eau explicite. Dans ce cas, l'eau ne joue pas un rôle catalytique sur la réaction, mais la facilite en favorisant la formation d'un réseau complexe d'interactions non covalentes entre les atomes impliqués dans l'état de transition. Par contre, même en présence d'une molécule d'eau explicite, le nitrate de sodium ne catalyse pas la réaction de décomposition du nitrate d'ammonium pur. Dans ce dernier cas, les interactions faibles qui se créent entre les atomes, provoquent une diminution de la barrière d'activation, insuffisante pour rendre la réaction compétitive par rapport à celle de la décomposition du nitrate d'ammonium pur. Les résultats obtenus, cohérents avec les essais de calorimétrie effectués au CERL, confirment le potentiel prédictif de la méthode théorique et de sa complémentarité avec les méthodes expérimentales dans l'étude des incompatibilités chimiques.

Dans la seconde partie du chapitre, une étude de plus grande envergure a été initiée, l'objectif visant la définition d'un comportement commun pour un ensemble de substances chlorées, vis-à-vis du nitrate d'ammonium. L'analyse prévoit une comparaison des barrières d'activation des réactions pouvant avoir lieu entre ces substances et l'ammoniac ou l'acide nitrique, composants clés de la décomposition du NA. L'occurrence d'un tel comportement serait, en effet, un indice précieux du caractère prédictif des outils de la modélisation moléculaire. Pour les réactions des espèces radicalaires avec l'ammoniac, l'étude de onze réactions mettant en jeu les radicaux  $\text{Cl}\cdot$  et  $\text{OCl}\cdot$ , les chlorures et les hypochlorites des métaux alcalins ainsi que la molécule de  $\text{Cl}_2$  et l'acide  $\text{HCl}$  a été réalisée. Les résultats obtenus montrent que seules les barrières d'activation des

réactions entre l'ammoniac et les deux espèces radicalaires ( $\text{Cl}\cdot$  et  $\text{OCl}\cdot$ ) sont plus basses de 30  $\text{kcal mol}^{-1}$  par rapport à celle de la décomposition du nitrate d'ammonium pur. Étant donné qu'expérimentalement des incompatibilités chimiques avec le nitrate d'ammonium ont été identifiées également à partir d'autres produits comme par exemple  $\text{NaCl}$ , l'une des hypothèses faites, vis-à-vis des résultats obtenus, est celle d'un mécanisme réactionnel non pas direct (comme c'était le cas pour  $\text{DCCNa}$ ), mais passant par une étape intermédiaire où les radicaux  $\text{Cl}\cdot$  ou  $\text{ClO}\cdot$  sont formés à partir de la substance chlorée d'origine. Une seconde hypothèse plausible pour expliquer l'incompatibilité expérimentale, non vérifiée par des réactions avec l'ammoniac, est celle des réactions impliquant l'acide nitrique. Pour cela, une étude des réactions de l'acide nitrique avec les substances chlorées choisies précédemment a été commencée. Les résultats préliminaires montrent que des barrières d'activation plus faibles par rapport à celle de la décomposition du nitrate d'ammonium pur sont calculées en présence du radical chlore et des sels chlorés  $\text{NaCl}$  et  $\text{KCl}$ . Puisque tous les états de transition n'ont pas encore été caractérisés, il est actuellement difficile, de définir un comportement général de réaction vis-à-vis des substances chlorées dans le cas de la réaction avec l'acide nitrique.

L'étude a confirmé que la modélisation moléculaire est un outil précieux pour une compréhension plus approfondie des mécanismes d'incompatibilité chimique (cas des sels nitrés) et que l'eau joue souvent un rôle clef dans la réaction (cas  $\text{NaNO}_2$ ). Dans l'état actuel d'avancement des travaux, il est délicat de conclure sur le réel pouvoir prédictif de la méthode théorique, mais l'analyse réalisée sur la première étape du mécanisme de la réaction entre l'ammoniac ou l'acide nitrique et les substances chlorées (en phase gaz), permet déjà d'exclure (réaction directe  $\text{NA-NaCl}$ ) ou privilégier (réaction entre  $\text{NH}_3$  et le radical  $\text{Cl}\cdot$ ) certaines pistes pouvant expliquer l'incompatibilité chimique.

# Conclusions et perspectives

---

Les incompatibilités chimiques pouvant se manifester lors du mélange ou contact de deux substances sont reconnues comme une importante source de danger dans l'environnement industriel et dans les laboratoires. Le processus par lequel une incompatibilité chimique se manifeste, reste néanmoins souvent mal connu.

Bien qu'une meilleure connaissance de ce phénomène soit nécessaire afin de maîtriser le risque chimique lié à l'utilisation et au stockage des substances chimiques, aucune étude mécanistique détaillée pouvant expliquer les mécanismes réactionnels à l'origine du phénomène et répondre à des questions concrètes n'a encore été conduite. En effet, l'identification des étapes clefs ou des molécules moteurs de la propagation d'une réaction d'incompatibilité, la caractérisation des espèces dangereuses pouvant potentiellement se former suite à la réaction entre deux substances et la cinétique de ce phénomène, n'ont pas été recensées dans la littérature. Jusqu'à maintenant, les seuls outils prédisposés à l'étude et à la prévention des phénomènes d'incompatibilité chimique sont les essais de calorimétrie, les tables d'incompatibilités, les fiches de données de sécurité, l'analyse de l'accidentologie et les informations issues des réglementations relatives aux produits chimiques tels que REACH et CLP qui, malgré leur importance incontestable, ne fournissent que des informations incomplètes.

La difficulté de l'étude des incompatibilités chimiques réside principalement dans la complexité des chemins réactionnels pouvant être générés et dans la présence d'intermédiaires dont la caractérisation expérimentale peut parfois s'avérer difficile.

Le présent travail de thèse s'inscrit dans ce contexte scientifique en se proposant d'étudier, à l'aide de la modélisation moléculaire (DFT) et de considérations cinétiques, les mécanismes d'incompatibilité chimique du nitrate d'ammonium. Le nitrate d'ammonium a été choisi puisqu'il s'agit d'un composé largement utilisé dans l'industrie chimique et dans l'agriculture, présentant un profil de décomposition mal défini, une réactivité complexe et une longue liste de substances avec lesquelles il se révèle incompatible. Il a par ailleurs été reconnu responsable de nombreux accidents industriels et fait partie des projets d'études de l'INERIS depuis de nombreuses années.

Ce travail a été réalisé en trois étapes. Dans un premier temps, une étude sur le mécanisme de décomposition du nitrate d'ammonium pur ainsi qu'une étude de référence, visant à choisir le protocole de calcul le plus adapté à la chimie du problème, ont été réalisées, et la fonctionnelle M06-2X associée à une base 6-311+G(2d,2p) a été choisie pour la suite de l'étude. Ensuite, une

deuxième étude a été menée, concernant le mécanisme à l'origine de l'incompatibilité entre le nitrate d'ammonium et le dichloroisocyanurate de sodium, qui est l'une des voies explorées pour l'analyse de l'accident de Toulouse. Enfin, deux autres études se sont succédées : la première portant sur l'incompatibilité du nitrate d'ammonium vis-à-vis de deux sels nitrés (nitrite et nitrate de sodium) et la seconde, de plus grande envergure, concernant l'incompatibilité du nitrate d'ammonium face à d'autres substances chlorées.

L'étude conduite sur la décomposition du nitrate d'ammonium, pour laquelle il n'existait jusqu'à maintenant que des hypothèses esquissées, a permis l'identification d'un mécanisme de décomposition dans lequel on retrouve les produits décrits en littérature ( $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $OH$ ,  $HNO$ ,  $NO_3$ ) ou caractérisés lors d'essais expérimentaux. Il s'agit d'un mécanisme radicalaire complexe pour lequel on peut distinguer cinq chemins de réaction différents, caractérisés par une première partie commune : la décomposition du sel en acide nitrique et ammoniac (à barrière énergétique négligeable) suivie de l'homolyse de l'acide nitrique en  $OH\cdot$  et  $NO_2\cdot$  (étape limitante du mécanisme, avec une barrière de  $40,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). L'énergie requise pour cette étape, suffisamment élevée pour empêcher la poursuite de la réaction dans des conditions standard, confirme la stabilité propre au nitrate d'ammonium. Toutefois, l'exothermicité des réactions mises en évidence dans la suite du mécanisme, permet de déduire que lorsque la réaction a lieu, la quantité d'énergie libérée est très importante. Cela explique le danger potentiel plus ou moins caché derrière l'utilisation du nitrate d'ammonium et le besoin qui en résulte de savoir si un effet catalytique peut être observé par une interaction avec d'autres substances.

Avec l'analyse de l'interaction entre le nitrate d'ammonium et le dichloroisocyanurate de sodium, le premier exemple concret de modélisation théorique d'une incompatibilité chimique a été réalisé. À partir de la démarche expérimentale consistant en l'étude de décomposition des produits purs, suivie de l'étude des mélanges, les outils de modélisation moléculaire ont permis d'identifier la réaction directe entre l'ammoniac (issu de la décomposition du nitrate d'ammonium) et le DCCNa, en présence d'une molécule d'eau, comme étant une explication raisonnable de l'explosion de l'usine AZF de Toulouse en septembre 2001. Cette réaction présente en effet une barrière d'activation manifestement inférieure ( $\Delta G^\ddagger = 32,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) à celle obtenue pour l'hydrolyse du DCCNa ( $\Delta G^\ddagger = 78,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), hypothèse récurrente en littérature, mais également à celle obtenue pour la décomposition du nitrate d'ammonium pur ( $\Delta G = 40,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). De plus, elle mène à la formation de nouveaux produits tels que  $NCl_3$  et  $NH_2OH$ , connus pour leur potentiel explosif et elle présente un caractère auto-catalytique (production de monochloramine) pouvant mener à une élévation de la température du milieu réactionnel qui peut être à l'origine de phénomènes d'emballement thermique.

Afin de confirmer la pertinence de la modélisation moléculaire en tant qu'outil d'investigation dans le domaine de l'incompatibilité chimique, une étude théorique sur les couples NA- $\text{NaNO}_2$  et NA- $\text{NaNO}_3$  (mis en cause dans quelques accidents industriels) a été conduite. Contrairement au cas du DCCNa, la réactivité des sels nitrés vis-à-vis du nitrate d'ammonium n'avait quasiment pas été traitée dans la littérature, créant ainsi un défi supplémentaire pour l'analyse théorique. En suivant la démarche mise au point pour l'étude théorique du système DCCNa-NA, et en se focalisant, uniquement sur les étapes énergétiquement les plus importantes du mécanisme (à savoir la réaction directe avec  $\text{NH}_3$  ou  $\text{HNO}_3$  issus de la décomposition du nitrate d'ammonium), il a été possible d'identifier assez rapidement le caractère incompatible ou non des substances. En effet, l'étude indique qu'une réaction entre un sel nitré ( $\text{NaNO}_2$  ou  $\text{NaNO}_3$ ) et l'acide nitrique apparaît plus probable qu'une réaction entre un sel nitré et l'ammoniac et qu'elle présente une énergie inférieure par rapport à la décomposition des deux sels nitrés purs. Ensuite, une diminution de l'énergie de réaction par rapport à la décomposition du nitrate d'ammonium pur, synonyme de l'existence d'une incompatibilité, a uniquement été observée lors de la mise en contact du nitrite de sodium ( $\text{NaNO}_2$ ) avec du nitrate d'ammonium en présence d'une molécule d'eau explicite. Ces résultats ont été confirmés par des essais récents obtenus par le CERL (Canadian Explosives Research Laboratory) dans le cadre d'une collaboration avec l'INERIS.

En parallèle une étude plus vaste, concernant l'incompatibilité du nitrate d'ammonium vis-à-vis d'un ensemble de molécules chlorées a été amorcée, avec pour objectif l'identification éventuelle d'un mécanisme de réaction commun, pouvant expliquer une incompatibilité.

Le but de la recherche est de comprendre si la modélisation moléculaire peut devenir, à terme, un outil prédictif du caractère d'incompatibilité d'un mélange des substances impliquant le NA. Pour cela, des calculs sur deux types de réactions, entre les substances chlorées et l'ammoniac ou l'acide nitrique, permettant de contourner l'étape limitante de la décomposition du nitrate d'ammonium pur (homolyse de  $\text{HNO}_3$ ), ont été réalisés. En ce qui concerne la réaction entre les substances chlorées et l'ammoniac, les résultats obtenus montrent que seules les réactions impliquant les deux espèces radicalaires ( $\text{Cl}\cdot$  et  $\text{OCl}\cdot$ ) présentent des barrières d'activation plus basses que celle de la décomposition du nitrate d'ammonium pur. En ce qui concerne la réaction entre les substances chlorées et l'ammoniac, au contraire, les résultats préliminaires montrent que des barrières d'activation plus faibles que celle de la décomposition du nitrate d'ammonium pur sont calculées non seulement en présence du radical chlore, mais aussi en présence des sels chlorés comme  $\text{NaCl}$  et  $\text{KCl}$ . Malgré la prudence avec laquelle les conclusions de cette étude devraient être traitées, en raison de l'état inachevé des travaux (surtout en ce qui concerne l'acide nitrique), il semble bien que l'incompatibilité décrite en littérature (entre le NA et les substances chlorées testées), se manifeste préférentiellement à partir des espèces radicalaires



(comme Cl· et OCl·) et non pas par réaction directe. Une étape intermédiaire de formation des ces radicaux à partir de la substance chlorée d'origine est donc à considérer.

Le travail effectué dans le cadre de cette thèse, pionnier dans le domaine de l'étude des incompatibilités chimiques, a permis d'obtenir un niveau de compréhension approfondi du phénomène. Premièrement, le mécanisme de décomposition du nitrate d'ammonium pur a été clarifié et identifié précisément. Les raisons de son incompatibilité avec le DCCNa ont été mises en évidence, et les réactions énergétiquement défavorisées (considérées jusqu'à présent comme à l'origine de l'explosion de l'AZF) ont pu être écartées. De plus, le détail de toutes les étapes des réactions constatées pour les différents systèmes d'incompatibilité a permis l'identification du rôle clef joué par les deux produits primaires de la décomposition du nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_3$  et  $\text{HNO}_3$ ) lors de la mise en contact du NA avec une autre substance. En effet, si pour la décomposition du nitrate d'ammonium pur, l'étape limitante à franchir pour la suite de la réaction est l'homolyse de l'acide, en présence d'un contaminant, les deux molécules ( $\text{NH}_3$  et  $\text{HNO}_3$ ) peuvent générer une réaction amorçant une décomposition plus précoce et plus vigoureuse du sel. Plus précisément, la modélisation moléculaire de l'incompatibilité observée expérimentalement entre le nitrate d'ammonium et le DCCNa implique une réaction directe du contaminant avec l'ammoniac, alors que celle attribuée à l'incompatibilité entre le nitrate d'ammonium et le nitrite de sodium implique une réaction directe avec l'acide nitrique. D'autre part, l'étude théorique a permis de mettre en évidence l'important rôle synergique, souvent négligé lors des essais expérimentaux, exercé par l'eau en présence d'un contaminant. En effet, à la fois par interaction ponctuelle avec les molécules de soluté et à la fois par formation d'un réseau d'interactions non covalentes entre les atomes impliqués dans la réaction, l'eau permet une diminution de la barrière d'activation donnant lieu à un phénomène d'incompatibilité chimique. Enfin, le caractère microscopique de l'étude a révélé la nature auto-catalytique de quelques mécanismes d'incompatibilité.

Une validation préliminaire de la méthode, effectuée sur le système sels nitrés - nitrate d'ammonium, a montré que l'identification et l'étude des étapes clefs de la réaction entre les composants du mélange permet de réduire les temps (et les coûts) des analyses tout en garantissant des résultats cohérents avec les données expérimentales. Une étude à caractère général sur la première étape envisagée pour une réaction d'incompatibilité d'un ensemble de molécules chlorées avec le nitrate d'ammonium a finalement montré que des tendances communes, telles que la production des radicaux, peuvent être explicitées lors d'un phénomène d'incompatibilité chimique sur un groupe des substances ayant des caractéristiques similaires.

Ces travaux ont donc fait ressortir le potentiel de la modélisation moléculaire en tant qu'outil d'enquête dans le domaine de la maîtrise des risques. Elle permet en effet de réduire les temps de réponse et le coût par rapport aux études expérimentales et de fournir des détails mécanistiques facilitant la compréhension des mécanismes à l'origine des phénomènes d'incompatibilité chimique, ce qui pourra, à terme, permettre une prédiction des risques *a priori*. Toutefois, malgré les importants résultats déjà obtenus, on peut dire que cette étude ne représente que le point du départ du travail à réaliser et différentes voies d'améliorations peuvent être envisagées pour exploiter et maîtriser consciemment le potentiel de la modélisation moléculaire :

- Des extensions de la méthode théorique par application sur d'autres substances incompatibles avec nitrate d'ammonium doivent être réalisées. Parmi les substances intéressantes à cette fin, on peut citer le soufre élémentaire, ses sels (notamment  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_2$  à l'origine de l'accident d'Oppau en 1921) ou encore les sucres et les hydrocarbures, pour lesquelles la littérature manque cruellement d'informations détaillées.
- L'étude sur les substances chlorées doit être achevée afin de confirmer la tendance observée jusqu'à maintenant selon laquelle un mécanisme radicalaire serait le principal responsable des incompatibilités caractérisées. De plus, des analyses similaires sur d'autres groupes de substances chimiques ayant des caractéristiques communes pourrait fournir d'ultérieures preuves d'un potentiel prédictif de la méthode.
- Un couplage plus important avec les données expérimentales, renforçant la caractérisation et le suivi des produits (comme par exemple  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{NO}_2$ ) en fonction du temps, mérite d'être effectué afin d'approfondir l'aspect cinétique qui, en dépit de son importance dans les phénomènes explosifs, a été ici restreint au seul calcul des constantes de vitesse. Une analyse cinétique plus poussée, capable de valider les résultats obtenus grâce à l'étude mécanistique et d'ajouter à ces résultats des informations de type temporel (comme la vitesse des réactions) est fondamentale pour réaliser une étude complète dans le cadre de la maîtrise des risques chimiques.
- La prise en compte d'autres facteurs (en plus de l'eau) dans l'étude des mécanismes réactionnels, comme l'état physique de la substance (solide, liquide, gaz) ou les conditions réactionnelles (pression et température [...]) pouvant engendrer des études de dynamique moléculaire, mérite d'être encouragée pour ramener ce modèle microscopique et ponctuel à une échelle réelle.

En conclusion, si d'un côté les résultats obtenus encouragent l'utilisation de la modélisation moléculaire pour une meilleure compréhension des phénomènes d'incompatibilité chimique, d'autre côté ils mettent également en évidence la nécessité d'un couplage avec les données expérimentales afin de valider les chemins réactionnels et développer les modèles cinétiques.



# Références

---

- <sup>1</sup> A. Rey, J. Rey-Debove, P. Robert, Le nouveau petit Robert de la langue française, Le Robert, 2010.
- <sup>2</sup> N. Margossian, Aide mémoire - Risque chimique, L'usine nouvelle, Paris, 2011.
- <sup>3</sup> A. Lannoy, Maîtrise des risques et sûreté de fonctionnement. Repères historiques et méthodologiques. Lavoisier, Paris, 2008.
- <sup>4</sup> Règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement Européen et du Conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) n°793/93 du Conseil et le règlement (CE) n° 1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et 2000/21/CE de la Commission.
- <sup>5</sup> Règlement CLP. Règlement (CE) N° 1272/2008 du parlement européen et du conseil du 16 Décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE, 2008.
- <sup>6</sup> G. Gautret de la Moricière - Guide du risque chimique, identification - évaluation - maitrise (4<sup>ème</sup> édition), Dunod, Paris, 2006.
- <sup>7</sup> T. Yoshida - Safety of reactive chemicals, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- <sup>8</sup> O. Laulagnet, Rapport de Stage "Etat de l'art sur les incompatibilités chimiques", Ineris, 2011.
- <sup>9</sup> B. Bowonder, T. Miyake, J. Hazard. Mater., 19, (1988), 237.
- <sup>10</sup> N. Dechy, T. Bourdeaux, N. Ayrault, M.-A. Kordek, J.-C. Le Coze, J. Hazard. Mater., 111, (2004), 131.
- <sup>11</sup> Site Internet du U.S. Chemical Safety Board, <http://www.csb.gov/west-fertilizer-explosion-and-fire/> (consulté le 6 juin 2014)
- <sup>12</sup> R. Moure-Eraso, Testimony of Rafael Moure-Eraso, Ph.D. Chairperson, U.S. Chemical Safety Board Before the U.S. Senate Committee on Environment and Public Works, 27 Juin 2013.
- <sup>13</sup> <http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/> (consulté le 2 Avril 2014)
- <sup>14</sup> Site de la base de données ARIA - Accidents liés à des mélanges des produits incompatibles jusqu'au 31/12/2012. <http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/> (consulté le 6 juin 2014)
- <sup>15</sup> N. Margoissian, Le règlement REACH - La réglementation européenne sur les produits chimiques, Dunod - L'Usine Nouvelle, Paris, 2007.
- <sup>16</sup> Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), Fifth Revised Edition, United Nations, 2013.
- <sup>17</sup> Directive 67/548/CEE du Conseil du 27 jun 1967, concernant le rapprochement des dispositions législatives réglementaires et administratives relatives à la classification, à l'emballage et à l'étiquetage des substances dangereuses. OJ 196, 16.8.1967, 1-98.
- <sup>18</sup> Directive 1999/45/EC of the European Parliament and of the Council of 31 May 1999 concerning the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to the classification, packaging and labelling of dangerous preparations. OJ L 200, 30.07.1999, 1-68.

- 
- <sup>19</sup> UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods - Model Regulations Eighteenth revised edition, United Nations, 2013
- <sup>20</sup> Site du Gouvernement : [www.legifrance.gouv.fr](http://www.legifrance.gouv.fr) (consulté le 4 Juin 2014).
- <sup>21</sup> A. Mardirossian, La fiche de données de sécurité, INRS, ED 954, 2012.
- <sup>22</sup> Site de Yara : <https://yara.com> (consulté le 8 Avril 2014).
- <sup>23</sup> Site de AMEROPA : <https://ameropa.com/activities-and-products/en/615501-ammoniumnitrat-én.pdf>
- <sup>24</sup> C. Winder, A. Zarei, J. Hazard. Mater., A79, (2000), 19.
- <sup>25</sup> Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route, ECE/TRANS/215, ADR en vigueur le 1er janvier 2011, Nations Unies, 2010.
- <sup>26</sup> A. Mathis, Actualités pédagogiques, 92, (1998), 943.
- <sup>27</sup> H.K. Hatayama, J.J. Chen, E.R. de Vera, R.D. Stephens, D.L. Storm, EPA-600/2-80-076, 1980.
- <sup>28</sup> INRS (1994), Stockage et transfert des produits chimiques dangereux, ED 753.
- <sup>29</sup> Site Kaptitude : [http://www.risque-chimique.fr/incompatibilites\\_stockage.html](http://www.risque-chimique.fr/incompatibilites_stockage.html) (consulté le 2 Avril 2014)
- <sup>30</sup> FORS, Australian Code for the Transport of Dangerous Goods by Road and Rail (A.D.G. Code), 6th edn., Australian Transport Advisory Council, Federal Office of Road Safety, AGPS, Canberra, Australia, 1998.
- <sup>31</sup> US Coast Guard, CHRIS Hazardous Chemical Data, Commandant Instruction, M. 16465.12A, 0-479-762:QL3, US Department of Transportation, Government Printing Office, Washington, DC, USA, 1985, quoted in: R.S. Stricoff, D.B. Walters (Eds.), Laboratory Health and Safety Handbook, Wiley, New York, 1990.
- <sup>32</sup> L. Bretherick, Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards, 5th Edition, Butterworths, Boston, 1996.
- <sup>33</sup> Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley, Hoboken, New jersey, 2006.
- <sup>34</sup> S.S. Chadwick, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 5th Edition, Weinheim, Germany, 1996.
- <sup>35</sup> Site de CAMEO Chemicals : <http://cameochemicals.noaa.gov/about> (consulté le 8 Avril 2014)
- <sup>36</sup> Site de WISER : <http://wiser.nlm.nih.gov> (consulté le 8 Avril 2014)
- <sup>37</sup> L.E. Johnson, J.K. Farr, Process. Saf. Prog. 27, (2008), 212.
- <sup>38</sup> D. Gorman, J. Farr, R. Bellair, W. Freeman, D. Frurip, A. Hielscher, H. Johnstone, M. Linke, P. Murphy, M. Sheng, K. van Gelder, D. Viveros, Process Saf. Prog. 33, (2013), 4.
- <sup>39</sup> J.-M. Tseng, J. Hazard. Mater., 14, (2007), 765.
- <sup>40</sup> Y.S. Duh, C. Lee, C.C. Hsu, D.R. Hwang, C.S. Kao, J. Hazard. Mater., 53, (1997), 183.
- <sup>41</sup> S.-H. Wu, J. Therm. Anal. Calorim., 102, (2010), 563.
- <sup>42</sup> S. Chaturvedi, P.N. Dave, J. Energ. Mater., 31, (2013), 1.

- 
- <sup>43</sup> C. Oommen, S.R. Jain, J. Hazard. Mater., A67, (1999), 253.
- <sup>44</sup> SAFEX International, Good Practice Guide : Storage of solid technical grade ammonium nitrate.
- <sup>45</sup> L. Médard, Les explosifs occasionnels. Monographies, Edition Technique & Documentation/Lavoisier, 2ème édition, (1999).
- <sup>46</sup> H. Kiiski, Properties of ammonium nitrate based fertilisers, Helsinki, 2009.
- <sup>47</sup> V.P. Sinditskii, V.Y. Egorshv, A.I. Levshenkov, V.V. Serushkin, Propellants Explos. Pyrotech. 30 (2005), 269
- <sup>48</sup> CNAMTS - Direction des risques professionnels, Le stockage du nitrate d'ammonium et des ammonitrates solides, Recommandation R 428.
- <sup>49</sup> Site de l'Association française des ingénieurs et responsables de maintenance <http://www.afim.asso.fr/SST/maladies/NitrateAmonniaqueFicheSecurite.pdf> (consulté le 6 juin 2014)
- <sup>50</sup> F.L. Fire, Fire Eng. 147, (1995), 13.
- <sup>51</sup> NFPA, *Fire Protection Guide to Hazardous Materials* - Hazardous Chemical Reaction, 1997, 491.
- <sup>52</sup> United States Environmental Protection Agency, Occupational Safety and Health Administration, Bureau of Alcohol, Tobacco, Firearms and Explosives, Chemical advisory : safe storage, handling, and management of ammonium nitrate, EPA 550-S-13-001, August 2013.
- <sup>53</sup> United States Environmental protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Explosion hazard from ammonium nitrate, EPA 550-F-97-002d, 1997.
- <sup>54</sup> M. Berthelot, Sur la force des matières explosives d'après la thermochimie, Gauthier-Villars, Paris, 1883.
- <sup>55</sup> V.H. Veley, J. Chem. Soc, 43, (1883), 370.
- <sup>56</sup> H.L. Saunders, J. Chem. Soc. 121, (1922), 698.
- <sup>57</sup> M.S. Shah, T.M. Oza, J. Chem. Soc, 21, (1932), 725.
- <sup>58</sup> W.A. Rosser, S.H. Inami, H.J. Wise, J. Phys. Chem., 67, (1963), 1753.
- <sup>59</sup> R. Turcotte, P.D. Lightfoot, R. Fouchart, D.E.G. Jones, J. Hazard. Mater. 101, (2003), 1.
- <sup>60</sup> K.R. Brower, J.C. Oxley, M. Tewari, J. Phys. Chem. 93, (1989), 4029.
- <sup>61</sup> J. Park, M.C. Lin, J. Phys. Chem. A, 113, (2009), 13556.
- <sup>62</sup> B.A. Lurie, C. Lianshen, Combust. Explos. Shock Waves, 35, (2000), 607.
- <sup>63</sup> Y. Miron, T.C. Ruhe, R.W. Watson, Reactivity of ANFO with Pyrite Weathering Products, Bureau of Mines RI 8373, 1979.
- <sup>64</sup> R. Gunawan, D. Zhang, J. Hazard. Mater, 165, (2009), 751.
- <sup>65</sup> J. C. Oxley, S.M. Kaushik, N.S. Gilson, Thermochim. Acta, 212, (1992), 77.
- <sup>66</sup> N.A. Belokonova, O.A. Antropova, E.A. Nikonenko, Inorganic Materials, 31, (1995), 995.
- <sup>67</sup> J. Sun, Z. Sun, Q. Wang, H. Ding, T. Wang, C. Jiang, J. Hazard. Mater., B127, (2005), 204.

- 
- <sup>68</sup> P.C. Ray, S.C. Jana, *J. Chem. Soc.*, 103, (1913), 1565.
- <sup>69</sup> A. Kolaczowski, A. Biskupski, J. Schroeder, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 31, (1981), 327.
- <sup>70</sup> T. Urbanski, *Chemistry and technology of Explosives*, Pergamon Press, New York, 1967.
- <sup>71</sup> J.C. Oxley, J.L. Smith, W. Wang, Compatibility of ammonium nitrate with monomolecular explosives. Part II : Nitroarenes, Departement of Chemistry, New Mexico Institute of Mining & Technology, Socorro, New Mexico 87801.
- <sup>72</sup> C. Hurley, V. Petr, S. Liu, J. Banker, Proceeding of the 9th International Symposium on Rock Fragmentation by Blasting - FRAGBLAST9, Granada, Spain, September 13-17, 2009.
- <sup>73</sup> J.C. Oxley, S.M. Kaushik, N.S. Gilson, *Thermochim. Acta*, 153, (1989), 269.
- <sup>74</sup> X.-R. Li, H. Koseki, *Process Safety and Environmental Protection*, 83(B1), (2005), 31.
- <sup>75</sup> A.G. Keenan, B. Dimitriades, *J. Chem. Phys.*, 37, (1962), 1583.
- <sup>76</sup> J.-M. Paul, G. Hecquet, J.-L. Mieloszynsky, *L'actualité chimique*, 274, (2004), 10.
- <sup>77</sup> C.M. Mason, D.R. Forshey, F.J.P. Perzak, *J. Agr. Food Chem.*, 15, (1967), 954.
- <sup>78</sup> C.N.R. Rao, B. Prakash, M. Natrajan, Crystal structure transformation in inorganic nitrites, nitrates and carbonates, National Bureau of Standards, NSR DS-NNS 53, May 1975.
- <sup>79</sup> R.J. Clifford, Safe Storage and Handling of ammonium nitrate, Technical Note 60 - Dangerous Substances, 2006.
- <sup>80</sup> J.C. Oxley, J.L. Smith, S. Vadlamannati, A.C. Brown, G. Zhang, D.S. Swanson, J. Canino, *Propellants Explos. Pyrotech.*, 38, (2013), 335.
- <sup>81</sup> S. Désilets, P. Brousseau, D. Chamberland, S. Singh, H. Feng, R. Turcotte, J. Anderson, *Thermochimica Acta*, 521, (2011), 176.
- <sup>82</sup> Y. Kohno, O. Takahashi, R. I. Hiyoshi, J. Nakamura, K. Saito, *J. Phys. Chem. A*, 107, (2003), 6444.
- <sup>83</sup> European fertilizer manufacturers association, "Guidance for the compatibility of fertilizer blending materials", Brussels, Belgium, 2006.
- <sup>84</sup> W.E. Clayton, Humidity factors affecting storage and handling of fertilizers, PN-AAQ-558, International Fertilizer Development Center, Muscle Shoals, AL; 35662 USA
- <sup>85</sup> J.C. Oxley, J.L. Smith, E. Rogers, M. Yu, *Thermochim. Acta*, 384, (2002), 23.
- <sup>86</sup> G. Marlair, M.A. Kordek, *J. Hazard. Mater.*, 123, (2005), 13.
- <sup>87</sup> S. R. Saraf, W. J. Rogers, D. M. Ford, M. S. Mannan, *Fluid. Phase Equilib.*, 222, (2004), 205.
- <sup>88</sup> I. V. Tokmakov, S. Alavi, D. L. Thompson, *J. Phys. Chem. A*, 110, (2006), 2759.
- <sup>89</sup> A. Lewis, N. Kazantzis, I. Fishtik, J. Wilcox, *J. Hazard. Mater.*, 142, (2007), 582.
- <sup>90</sup> V. Prana, "Approches structure-propriété pour la prédiction des propriétés physico-chimique des substances chimiques", UPMC - Ineris, Paris, 2013.

- 
- <sup>91</sup> G. Fayet, "Développement de modèles QSPR pour la prédiction des propriétés d'explosibilité des composés nitroaromatiques", UPMC - Ineris, Paris, 2010.
- <sup>92</sup> S. Di Tommaso, "Modélisation moléculaire et cinétique du processus de peroxydation de composés organiques : le cas des éthers aliphatiques", UPMC - Ineris, Paris 2011.
- <sup>93</sup> C.J. Cramer, *Essential of Computational Chemistry - Theories and Models* (2nd Edition), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2004.
- <sup>94</sup> A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill Publishing Company, New York, 1982.
- <sup>95</sup> K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, HarperCollinsPublishers, New York, 1987.
- <sup>96</sup> D. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys. Rev.* 84, (1927), 457.
- <sup>97</sup> R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J.Chem. Phys.* 72, (1980), 650.
- <sup>98</sup> A.D. McLean, G.S. Chandler, *J.Chem. Phys.* 72, (1980), 5639.
- <sup>99</sup> D.R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24, (1982), 602.
- <sup>100</sup> C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 23, (1951), 69.
- <sup>101</sup> T.J. Lee, P.R. Taylor, *Int. J. Quantum. Chem.* 23, (1989), 199.
- <sup>102</sup> P.R. Tentscher, J.S. Arey, *J. Chem. Theory Comput.*, 8, (2012), 2165.
- <sup>103</sup> W. Feng, J.F. Hershberger, *J. Phys. Chem. A*, 116, (2012), 10285.
- <sup>104</sup> J.C. Rienstra-Kiracofe, W. D. Allen, H. Schaefer III, *J. Phys. Chem. A*, 104, (2000), 9823.
- <sup>105</sup> X.Q. You, H. Wang, E. Goos, C.J. Sung, S.J. Klippenstein, *J. Phys. Chem. A*, 111, (2007), 4031.
- <sup>106</sup> M. Head-Gordon, J.A.Pople, M.J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* 153, (1988), 503.
- <sup>107</sup> F. Coester, *Nucl. Phys.* 7, (1958), 421.
- <sup>108</sup> J. Cizek, *J. Chem. Phys.* 45, (1966), 4256.
- <sup>109</sup> J. Paldus, J. Cizek, I. Shavitt, *Phys. Rev. A* 5, (1972), 50.
- <sup>110</sup> G.E. Scuseria, C.L. Janssen, H.F. Schaefer, *J.Chem. Phys.* 89, (1988), 7382.
- <sup>111</sup> K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* 157, (1989), 479.
- <sup>112</sup> R.G. Parr, W. Yang *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- <sup>113</sup> P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, (1964), B864.
- <sup>114</sup> M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 76, (1979), 6062.
- <sup>115</sup> J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, L.A. Constantin, J. Sun, G.I. Csonka, *J. Chem. Theory Comput.* 5, (2009), 902.
- <sup>116</sup> A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, (1988), 3098.
- <sup>117</sup> J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, (1996), 3865.



- 
- <sup>118</sup> C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, (1988), 785.
- <sup>119</sup> W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, (1965), A1133.
- <sup>120</sup> P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowsky, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 98, (1994), 11623.
- <sup>121</sup> Y. Zhao, D. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* 120, (2008), 215.
- <sup>122</sup> C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* 110, (1999), 6158.
- <sup>123</sup> T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* 393, (2004), 51.
- <sup>124</sup> O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 125, (2006), 234109.
- <sup>125</sup> S. Grimme, *J. Chem. Phys.* 124, (2006), 34108.
- <sup>126</sup> Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, 120, (2008), 215.
- <sup>127</sup> J.A. Montgomery, M.J. Frish, J.W. Ochterski, G.A. Petersson, *J. Chem. Phys.* 112, (2000), 6532.
- <sup>128</sup> C. Peltier, P.P. Laine, G. Scalmani, M.J. Frisch, C. Adamo, I. Ciofini, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 914, (2009), 94.
- <sup>129</sup> S. Di Tommaso, P. David, K. Picolet, M. Gabant, H. David, J.-L. Moranc ais, J. Gomar, F. Leroy, C. Adamo, *RCS Advances*, 3, (2013), 13764.
- <sup>130</sup> J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* 105, (2005), 2999.
- <sup>131</sup> J.B. Foresman, T.A. Keith, K.B. Wilberg, J. Snoonian, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 100, (1996), 16098.
- <sup>132</sup> H. Eyring, *J. Chem. Phys.* 3, (1935), 107.
- <sup>133</sup> M.G. Evans, M. Polany, *Trans. Faraday Soc.* 31, (1935), 875.
- <sup>134</sup> W. F. K. Wynne-Jones, H. Eyring, *J. Chem. Phys.* 3, (1935), 492.
- <sup>135</sup> J.B. Anderson, *J. Chem. Phys.* 58, (1973), 4684.
- <sup>136</sup> D.C. Truhlar, A. Kuppermann, *J. Am. Chem. Soc.* 93, (1971), 1840.
- <sup>137</sup> J.L. Esquivel, J.F. Mata-Segreda, *Int. J. Quantum Chem.*, 38, (1990), 521.
- <sup>138</sup> E. Wigner, *Z. Phys. Chem. B*, 19, (1932), 203
- <sup>139</sup> C. Eckart, *Phys. Rev.* 35, (1930), 1303.
- <sup>140</sup> P.L. Fast, J.C. Corchado, D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* 109, (1998), 6237.
- <sup>141</sup> J.C. Keck, *J. Chem. Phys.* 32, (1960), 1035.
- <sup>142</sup> B.C. Garrett, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem.* 83, (1979), 1052.
- <sup>143</sup> M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, Jr. J. A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant,

---

S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09*, rev A.08; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.

<sup>144</sup> C. Gonzalez, H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* 90, (1989), 2154.

<sup>145</sup> J.C. Corchado, Y.-Y. Chuang, P.L. Fast, J. Villa, W.-P. Hu, Y.-P. Liu, G.C. Lynch, K. A. Nguyen, C.F. Jackels, V.S. Melissas, B.J. Lynch, I. Rossi, E.L. Coitino, A. Fernandez-Ramos, J. Pu, T.V. Albu, R. Steckler, B.C. Garrett, A.D. Isaacson, D.G. Truhlar, POLYRATE-version 9.1; University of Minnesota : Minneapolis, 2002.

<sup>146</sup> T.P. Russell, T.B. Brill, *Combust. Flame*, 76, (1989), 393.

<sup>147</sup> D.G. Patil, S.R. Jain, T.B. Brill, *Propellants, Explos., Pyrotech.* 17, (1992), 99.

<sup>148</sup> T.L. Davies, A.J.J. Abrahams, *J. Am. Chem. Soc.*, 47, (1925), 1043.

<sup>149</sup> L. Friedman, J. Bigeleisen, *J. Chem. Phys.*, 18, (1950), 1325.

<sup>150</sup> S.A. Skarlis, A. Nicolle, D. Berthout, C. Dujardin, P. Granger, *Thermochim. Acta*, 584, (2014), 58.

<sup>151</sup> S. Alavi, D.L. Thompson, *J. Chem. Phys.*, 117, (2002), 2599.

<sup>152</sup> D.L. Hildenbrand, K.H. Lau, D. Chandra, *J. Phys. Chem. B*, 114, (2010), 330.

<sup>153</sup> W.-M. Chien, D. Chandra, K.H. Lau, D.L. Hildenbrand, A.M. Helmy, *J. Chem. Thermodynamics*, 42, (2010), 846.

<sup>154</sup> M.-T. Nguyen, A.J. Jamka, R.A. Cazar, F.-M. Tao, *J. Chem. Phys.*, 106, (1997), 8710.

<sup>155</sup> Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem.*, 110, (2006), 5121.

<sup>156</sup> Y. Zhao, D.G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, 125, (2006), 194101.

<sup>157</sup> C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 108, (1998), 664.

<sup>158</sup> B.J. Lynch, P.L. Fast, M. Harris, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 104, (2000), 4811.

<sup>159</sup> X. Xu, W.A. Goddard, III *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 101, (2004), 2673.

<sup>160</sup> A.J. Cohen, N.C. Handy, *Mol. Phys.*, 99, (2001), 607.

<sup>161</sup> A.D. Boese, J.M.L. Martin, *J. Chem. Phys.*, 121, (2004), 3405.

<sup>162</sup> J.D. Chai, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.*, 128, (2008), 084106.

<sup>163</sup> E. Brémond, C. Adamo, *J. Chem. Phys.*, 135, (2011), 24106.

<sup>164</sup> B.G. Janesko, G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 128, (2008), 244112.

<sup>165</sup> C. Adamo, V. Barone, *Chem. Phys. Lett.*, 274, (1997), 242.

<sup>166</sup> Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 120, (2004), 8425.

<sup>167</sup> G. Mangiatordi, J. Hermet, C. Adamo, *J. Phys. Chem. A*, 115, (2011), 2627.

- 
- <sup>168</sup> Site internet du NIST, National Institute of Standards and Technology, [kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp](http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp) (consulté le 26 Mars 2014)
- <sup>169</sup> A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38, (1988), 3098.
- <sup>170</sup> A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, (1993), 1372.
- <sup>171</sup> R. Andurand, S. Charbonneau, M. Turpin, Un tsunami urbain - AZF Toulouse, Les Cahiers de Préventique, 2009
- <sup>172</sup> Y. Dupont, Dictionnaire des risques, Armand Colin/VUEF, Paris, 2003.
- <sup>173</sup> L. Jacob, AZF ou SNPE? La contre-expertise qui éclair et explique, *Préventique*, 124, (2012), 4.
- <sup>174</sup> G. Hecquet, Le procès AZF : l'hypothèse chimique, *L'Actualité chimique*, 366, (2012), 3.
- <sup>175</sup> C.M. Badeen, Q.S.M. Kwok, M.C.R. Vachon, R. Turcotte, D.E.G. Jones, *J. Therm. Anal. Cal.*, 81, (2005), 225.
- <sup>176</sup> X.-R. Li, H. Koseki, *Sci. Tech. Energetic Materials*, 66, (2005), 431.
- <sup>177</sup> Y. Guengant, P. Della Pietra, M. Dervaux, C. Franson, G. Jacob, H. Macé, Proceedings of 28th Annual General Meeting of the Federation of European Explosives Manufacturers, Copenhagen, Denmark, 2004.
- <sup>178</sup> J.I. Tavares Neto, K.D. Brito Brito, L.G. Sales Vasconcelos, J.J. Nicácio Alves, M.F. Fossy, R. Pereira Brito, 2<sup>nd</sup> Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4<sup>th</sup> Mercosur Congress on Process Systems Engineering, Rio de Janeiro, Brésil, 2005.
- <sup>179</sup> T. Bourdeaux, Propriétés dangereuses de deux produits pour piscine, Acte interne - INERIS, Mars 2005.
- <sup>180</sup> World Health Organization (WHO), Sodium Dichloroisocyanurate in drinking water, Guidelines for drinking-water quality, Geneva, 2008.
- <sup>181</sup> P.M. Kuznesof, Sodium dichloroisocyanurate, JECFA - 61st Meeting, Rome, 2003.
- <sup>182</sup> G.B. Seifer, *Russ. J. Coord. Chem.*, 28, (2002), 301.
- <sup>183</sup> R.A. Back, J. Childs, *Can. J. Chem.*, 46, (1968), 1023.
- <sup>184</sup> O. Kajimoto, O. Koudo, K. Okada, J. Fujikane, T. Fueno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 58, (1985), 3469.
- <sup>185</sup> T.A. Spiglanin, D.W. Chandler, *J. Chem. Phys.*, 87, (1987), 1577.
- <sup>186</sup> W. -H. Fang, X.-Z. You, Z. Yin, *Chem. Phys. Lett.*, 238, (1995), 236.
- <sup>187</sup> L.A. Long, *Process Safety Progress*, 23, (2004), 114.
- <sup>188</sup> Q. Wang, C. Wei, L.M. Perez, W.J. Rogers, M.B. Hall, M.S. Mannan, *J. Phys. Chem. A*, 114, (2010), 9262.
- <sup>189</sup> M.S. Rayson, M. Altarawneh, J.C. Mackie, E.M. Kennedy, B.Z. Dlugogorski, *J. Phys. Chem. A*, 114, (2010), 2579.
- <sup>190</sup> J.W. Cahn, R.E. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, (1954), 2565.
- <sup>191</sup> K. Yeager, Proceedings of the 25th annual conference on explosives and blasting technique, 1, (1999), 387.
- <sup>192</sup> Site web Facts online [http://www.factsonline.nl/accident/12709/chemical-accident-in-australia-with-ammonium-nitrate-\(solid\)](http://www.factsonline.nl/accident/12709/chemical-accident-in-australia-with-ammonium-nitrate-(solid)) (consulté le 11 Juillet 2014)

- 
- <sup>193</sup> Site web US Chemical Safety Board (CBS), Reactive Incident Data Table, 1980 to 2001 <http://www.csb.gov/> (consulté le 11 juillet 2014)
- <sup>194</sup> Site web Sodium Nitrite <http://sodium-nitrite.weebly.com> (consulté le 12 Juillet 2014)
- <sup>195</sup> C.C. Addison, D. Sutton, Progress in Inorganic Chemistry, 8, F.A. Cotton edition, New York, 1967.
- <sup>196</sup> K.H. Stern, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1, (1972), 747.
- <sup>197</sup> J. A., Ketelaar, Z. Kryst., 95, (1936), 383.
- <sup>198</sup> Site web International Plant Nutrition Institute - Nutrient Source Specifics : Sodium Nitrate <http://www.ipni.net/> (consulté le 4 septembre 2014)
- <sup>199</sup> E.S. Freeman, J. Phys. Chem., 60, (1956), 1487.
- <sup>200</sup> B.D. Bond, P.W.M. Jacob, J. Chem. Soc. (A) : Inorg. Phys. Theor., (1966), 1265.
- <sup>201</sup> K.H. Stern, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1, (1972), 761.
- <sup>202</sup> K.H. Stern, J. Chem. Educ., 46, (1969), 645.
- <sup>203</sup> C.I. Colvin, P.W. Fearnow, A.G. Keenan, Inorg. Chem., 4, (1965), 173.
- <sup>204</sup> Y. Gao, I.M. Alecu, P.-C. Hsieh, B.P. Morgan, P. Marshall, L.N. Krasnoperov, J. Phys. Chem. A, 110, (2206), 6844.
- <sup>205</sup> A.G. Keenan, J. Am. Chem. Soc., 77, (1955), 1379.
- <sup>206</sup> A.G. Keenan, K. Notz, N.B. Franco, J. Am. Chem. Soc. 91, (1969), 3168.
- <sup>207</sup> J. H. MacNeil, H.-T. Zhang, P. Berseth, W.C. Troglor, J. Am. Chem. Soc., 119, (1997), 9738.
- <sup>208</sup> H. Osada, Explosive Chemistry - Approach to Chemistry Safety (Japan), 2003.

---

---

---

# Annexe I

---

FDS du nitrate d'ammonium extraite du site de Yara<sup>22</sup>



# Material Safety Data Sheet

Hydran™ Ammonium Nitrate MSDS

## Section 1. Chemical product and company identification

**Trade name** : Hydran™ Ammonium Nitrate MSDS  
**Manufacturer** : Yara North America, Inc  
100 North Tampa Street  
Suite 3200  
P.O. Box 24926  
Tampa, FL 33623  
USA  
Tel: +1 813 222 5700  
Fax: +1 813 875 5735

**Validation date** : 2013-02-05.  
**Print date** : 2013-02-05.  
**Responsible name** : Bill Easterwood  
**In case of emergency** : Additional Product Information: 813-222-5700  
or Chemtrec 24-hours Emergency Response: 1-800-424-9300

## Section 2. Composition, Information on Ingredients

<u>Name</u>	<u>CAS number</u>	<u>% by weight</u>
ammonium nitrate	6484-52-2	90 - 99

### Additional information

Contains:	CAS number
In addition to Ammonium Nitrate:	6484-52-2
Magnesium Nitrate	10377-60-3
Dolomite	16389-88-1
Inert fillers	

## Section 3. Hazards identification

**Physical state** : Solid. (Granular solid. Prills)  
**Emergency overview** : Warning!  
OXIDIZER.  
CONTACT WITH OTHER MATERIAL MAY CAUSE FIRE.  
Store in a dry, cool and well-ventilated area. Avoid contact with combustible materials.

### Potential acute health effects

**Eyes** : Slightly irritating to the eyes.  
**Skin** : Slightly irritating to the skin.  
**Inhalation** : Slightly irritating to the respiratory system.  
**Ingestion** : No known significant effects or critical hazards.  
**Carcinogenic effects** : No known significant effects or critical hazards.  
**Mutagenic effects** : No known significant effects or critical hazards.  
**Reproduction toxicity** : No known significant effects or critical hazards.  
**Medical conditions aggravated by overexposure** : Repeated exposure of the eyes to a low level of dust can produce eye irritation.  
Repeated skin exposure can produce local skin destruction, or dermatitis. Repeated inhalation of dust can produce varying degree of respiratory irritation or lung damage.

See toxicological Information (section 11)

Page: 1/5

## Section 4. First aid measures

- Eye contact** : In case of contact, immediately flush eyes with plenty of water for at least 15 minutes. Get medical attention if irritation occurs.
- Skin contact** : Wash with soap and water. Get medical attention if irritation develops.
- Inhalation** : If inhaled, remove to fresh air. If not breathing, give artificial respiration. If breathing is difficult, give oxygen. Get medical attention if symptoms appear.
- Ingestion** : Do NOT induce vomiting unless directed to do so by medical personnel. Never give anything by mouth to an unconscious person. Get medical attention if symptoms appear.

## Section 5. Fire fighting measures

- Flammability of the product** : Non-flammable.
- Products of combustion** : These products are nitrogen oxides (NO, NO<sub>2</sub>...). Some metallic oxides.
- Fire fighting media and instructions** : Use water only in flooding quantities. Do NOT use chemical extinguisher or foam or attempt to smother the fire with steam or sand. Do not release runoff from fire to sewers or waterways. Open doors and windows to give maximum ventilation.
- Special protective equipment for fire-fighters** : Fire fighters should wear appropriate protective equipment and self-contained breathing apparatus (SCBA) with a full facepiece operated in positive pressure mode.
- Remarks** : The product itself is not combustible but it can support combustion, even in absence of air. On heating it melts and further heating can cause decomposition, releasing toxic fumes containing nitrogen oxides and ammonia. It has high resistance to detonation. Heating under strong confinement can lead to explosive behaviour.

## Section 6. Accidental release measures

- Personal precautions** : Immediately contact emergency personnel. Eliminate all ignition sources. Keep unnecessary personnel away. Use suitable protective equipment (Section 8). Do not touch or walk through spilled material.
- Environmental precautions** : Avoid dispersal of spilled material and runoff and contact with soil, waterways, drains and sewers.
- Methods for cleaning up** : If emergency personnel are unavailable, carefully scoop up spilled materials and use a non-sparking or explosion proof means to transfer material to an appropriate container for disposal by incineration. Avoid creating dusty conditions and prevent wind dispersal.

## Section 7. Handling and storage

- Handling** : Avoid creating dust when handling and avoid all possible sources of ignition (spark or flame). Avoid contamination by any source including metals, dust, and organic materials. Prevent moisture pick-up in handling and storage.
- Storage** : Store and use away from heat, sparks, open flame, or any other ignition source. Avoid contact with combustible materials.

## Section 8. Exposure Controls, Personal Protection

- Engineering controls** : Use process enclosures, local exhaust ventilation, or other engineering controls to keep airborne levels below recommended exposure limits. If user operations generate dust, fume or mist, use ventilation to keep exposure to airborne contaminants below the exposure limit.
- Personal protection**
- Eyes** : Safety eyewear complying with an approved standard should be used when a risk assessment indicates this is necessary to avoid exposure to liquid splashes, mists or dusts.  
Recommended: safety glasses with side shields
- Skin** : Personal protective equipment for the body should be selected based on the task being performed and the risks involved.



#### Hydran™ Ammonium Nitrate MSDS

**Respiratory** : Use a properly fitted, particulate filter respirator complying with an approved standard if a risk assessment indicates this is necessary. Respirator selection must be based on known or anticipated exposure levels, the hazards of the product and the safe working limits of the selected respirator.  
Recommended: If ventilation is inadequate, use respirator that will protect against dust/mist.

**Hands** : Chemical-resistant, impervious gloves or gauntlets complying with an approved standard should be worn at all times when handling chemical products if a risk assessment indicates this is necessary.  
>8 hour(s) (breakthrough time): butyl rubber, neoprene.

**Personal protective equipment (Pictograms)**



**Personal protection in case of a large spill** : Splash goggles. Full suit. Dust respirator. Boots. Gloves. A self-contained breathing apparatus should be used to avoid inhalation of the product. Suggested protective clothing might not be sufficient; consult a specialist BEFORE handling this product.

#### Product name

ammonium nitrate

#### Exposure limits

ACGIH TLV (United States, 2000).

TWA: 10 mg/m<sup>3</sup> 15 minute(s).

### Section 9. Physical and chemical properties

**Physical state** : Solid. (Granular solid. Prills)  
**Color** : Grayish white. White to yellowish.  
**Odor** : Odorless.  
**Boiling/condensation point** : Decomposition temperature: >170°C (338°F)  
**Melting/freezing point** : 160 to 170°C (320 to 338°F)  
**Specific gravity** : 1.73 (Water = 1)  
**Bulk Density (lbs/cu.ft)** : 61.2 (loose) - 64.9 (tapped)  
**Solubility** : Easily soluble in cold water.  
**Solubility (at 20°C/68°F)** : 1870g/l

### Section 10. Stability and reactivity

**Stability and reactivity** : Stable under recommended storage and handling conditions (see section 7).  
**Incompatibility with various substances** : Contamination by substances such as carbonaceous materials; chromates; zinc, copper and their alloys; chlorates, chlorides, alkalies and reducing agents decrease the resistance to detonation. The resistance to detonation is decreased by a number of factors such as the presence of contaminants and/or high temperature. Heating under strong confinement (e.g. in tubes or drains) may lead to a violent reaction or explosion.

### Section 11. Toxicological information

Ingredient name	Test	Result	Route	Species
Preparation	LD50	>2000 mg/kg	Oral	Rat
ammonium nitrate	LD50	2217 mg/kg	Oral	Rat

**Other toxic effects on humans** : Slightly hazardous in case of skin contact (irritant), of eye contact (corrosive).

**Hydran™ Ammonium Nitrate MSDS**

**Section 12. Ecological information**



<b>Ingredient name</b>	<b>Species</b>	<b>Period</b>	<b>Result</b>
Preparation	Fish (LC50)	96 hour(s)	>100 mg/l
<b>Special remarks on the products of biodegradation</b> : The product does not show any bioaccumulation phenomena.			

**Section 13. Disposal considerations**

<b>Waste disposal</b>	: The generation of waste should be avoided or minimized wherever possible. Avoid dispersal of spilled material and runoff and contact with soil, waterways, drains and sewers. Disposal of this product, solutions and any by-products should at all times comply with the requirements of environmental protection and waste disposal legislation and any regional local authority requirements.
-----------------------	--

Consult your local or regional authorities.

**Section 14. Transport information**

Regulatory information	UN number	Proper shipping name	Class	Packing group	Label	Additional information
<b>DOT Classification</b>	UN2067	AMMONIUM NITRATE BASED FERTILIZER	5.1	III		-
<b>TDG Classification</b>	UN2067	AMMONIUM NITRATE BASED FERTILIZER	5.1	III		-

**Section 15. Regulatory information**

<b>HCS Classification</b>	: Oxidizing material
<b>U.S. Federal regulations</b>	: TSCA 8(b) inventory: magnesium nitrate; ammonium nitrate SARA 302/304/311/312 extremely hazardous substances: No products were found. SARA 302/304 emergency planning and notification: No products were found. SARA 302/304/311/312 hazardous chemicals: magnesium nitrate; ammonium nitrate SARA 311/312 MSDS distribution - chemical inventory - hazard identification: magnesium nitrate: Fire hazard; ammonium nitrate: Fire hazard, reactive Clean Water Act (CWA) 307: No products were found. Clean Water Act (CWA) 311: No products were found. Clean air act (CAA) 112 accidental release prevention: No products were found. Clean air act (CAA) 112 regulated flammable substances: No products were found. Clean air act (CAA) 112 regulated toxic substances: No products were found.

**SARA 313**

<b>Form R - Reporting requirements</b>	<b>Product name</b>	<b>CAS number</b>	<b>Concentration</b>
<b>Supplier notification</b>	ammonium nitrate	6484-52-2	90 - 99
	ammonium nitrate	6484-52-2	90 - 99

SARA 313 notifications must not be detached from the MSDS and any copying and redistribution of the MSDS shall include copying and redistribution of the notice attached to copies of the MSDS subsequently redistributed.

<b>State regulations</b>	: Pennsylvania RTK: magnesium nitrate: (generic environmental hazard); ammonium nitrate: (environmental hazard, generic environmental hazard) Massachusetts RTK: magnesium nitrate; ammonium nitrate New Jersey: magnesium nitrate; ammonium nitrate
--------------------------	--

## Section 16. Other information

Hazardous Material  
Information System (U.S.A.) :

Health	1
Fire hazard	0
Reactivity	3


National Fire Protection  
Association (U.S.A.) :



Date of issue : 2013-02-05.

Date of previous issue : 2005-06-06.

Version : 2

 Indicates information that has changed from previously issued version.

### Notice to reader

To the best of our knowledge, the information contained herein is accurate. However, neither the above named supplier nor any of its subsidiaries assumes any liability whatsoever for the accuracy or completeness of the information contained herein.

Final determination of suitability of any material is the sole responsibility of the user. All materials may present unknown hazards and should be used with caution. Although certain hazards are described herein, we cannot guarantee that these are the only hazards that exist.

---

## Annexe II

---

**a)** Table d'incompatibilité ADR, Recommandation pour la ségrégation des substances dangereuses<sup>25</sup>

**b)** Table d'incompatibilité basée sur la ségrégation décrite par la réglementation australienne de transport de produits dangereux par route et rail (FORS)<sup>30</sup>

**c)** Table d'incompatibilité CHRIS, US Coast Guard Chris System<sup>31</sup>

**d)** Table d'incompatibilité Hatayama, représentation des substances selon leur famille chimique<sup>27</sup>

**e)** Table d'incompatibilité résultant de la fusion d'autres tables d'incompatibilité effectuée par Winder et al.<sup>24</sup>

CLASS

**Table 2 General recommendations for the separation or segregation of different classes of dangerous substances**

	CLASS	2	3	4	5	6	8
5.1.1	CLASS						
5.1.2	CLASS						
5.1.3	CLASS						
5.1.4	CLASS						
5.1.5	CLASS						
5.1.6	CLASS						
5.1.7	CLASS						
5.1.8	CLASS						
5.1.9	CLASS						
5.1.10	CLASS						
5.1.11	CLASS						
5.1.12	CLASS						
5.1.13	CLASS						
5.1.14	CLASS						
5.1.15	CLASS						
5.1.16	CLASS						
5.1.17	CLASS						
5.1.18	CLASS						
5.1.19	CLASS						
5.1.20	CLASS						
5.1.21	CLASS						
5.1.22	CLASS						
5.1.23	CLASS						
5.1.24	CLASS						
5.1.25	CLASS						
5.1.26	CLASS						
5.1.27	CLASS						
5.1.28	CLASS						
5.1.29	CLASS						
5.1.30	CLASS						
5.1.31	CLASS						
5.1.32	CLASS						
5.1.33	CLASS						
5.1.34	CLASS						
5.1.35	CLASS						
5.1.36	CLASS						
5.1.37	CLASS						
5.1.38	CLASS						
5.1.39	CLASS						
5.1.40	CLASS						
5.1.41	CLASS						
5.1.42	CLASS						
5.1.43	CLASS						
5.1.44	CLASS						
5.1.45	CLASS						
5.1.46	CLASS						
5.1.47	CLASS						
5.1.48	CLASS						
5.1.49	CLASS						
5.1.50	CLASS						
5.1.51	CLASS						
5.1.52	CLASS						
5.1.53	CLASS						
5.1.54	CLASS						
5.1.55	CLASS						
5.1.56	CLASS						
5.1.57	CLASS						
5.1.58	CLASS						
5.1.59	CLASS						
5.1.60	CLASS						
5.1.61	CLASS						
5.1.62	CLASS						
5.1.63	CLASS						
5.1.64	CLASS						
5.1.65	CLASS						
5.1.66	CLASS						
5.1.67	CLASS						
5.1.68	CLASS						
5.1.69	CLASS						
5.1.70	CLASS						
5.1.71	CLASS						
5.1.72	CLASS						
5.1.73	CLASS						
5.1.74	CLASS						
5.1.75	CLASS						
5.1.76	CLASS						
5.1.77	CLASS						
5.1.78	CLASS						
5.1.79	CLASS						
5.1.80	CLASS						
5.1.81	CLASS						
5.1.82	CLASS						
5.1.83	CLASS						
5.1.84	CLASS						
5.1.85	CLASS						
5.1.86	CLASS						
5.1.87	CLASS						
5.1.88	CLASS						
5.1.89	CLASS						
5.1.90	CLASS						
5.1.91	CLASS						
5.1.92	CLASS						
5.1.93	CLASS						
5.1.94	CLASS						
5.1.95	CLASS						
5.1.96	CLASS						
5.1.97	CLASS						
5.1.98	CLASS						
5.1.99	CLASS						
5.1.100	CLASS						
5.1.101	CLASS						
5.1.102	CLASS						
5.1.103	CLASS						
5.1.104	CLASS						
5.1.105	CLASS						
5.1.106	CLASS						
5.1.107	CLASS						

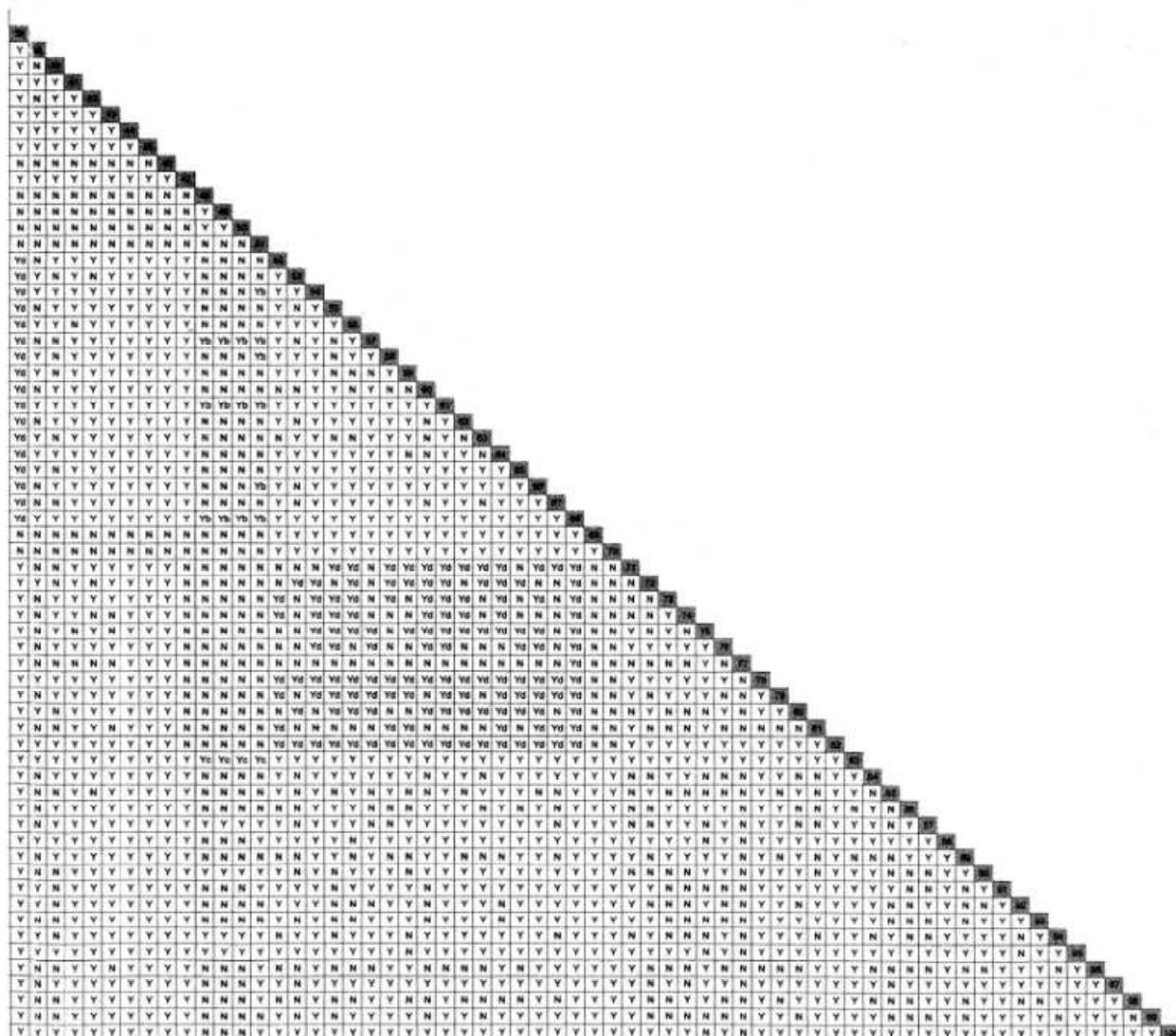




[illegible]







e)

---

---

---

## Annexe III

---

Tableau A1

Tableau A2

Tableau A1 : Comparaison entre les énergies électronique (kcal mol<sup>-1</sup>) de la réaction de décomposition du nitrate d'ammonium pur obtenues à travers des calculs des points d'énergie avec les fonctionnelles B2PLYP, M06-2X, BMK, LC- $\omega$ PBE, CAM-B3LYP et la méthode CBS-QB3

	B2PLYP	M06-2X	BMK	LC- $\omega$ PBE	CAM-B3LYP	CBS-QB3
	$\Delta E$	$\Delta E$	$\Delta E$	$\Delta E$	$\Delta E$	$\Delta E$
<b>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></b>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>NH<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub></b>	13,3	15,2	13,6	13,9	14,6	13,8
<b>NO<sub>2</sub> + OH</b>	62,0	70,3	66,0	66,9	66,2	67,8
<b>TS1</b>	64,7	75,3	71,3	71,4	69,7	71,8
<b>NH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O</b>	48,8	57,8	54,7	52,9	54,6	53,0
<b>NH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub></b>	-3,7	-3,1	-4,3	-4,4	-1,7	-4,7
<b>TS2<sub>A</sub></b>	38,6	39,4	38,8	37,9	40,9	37,3
<b>HN=NO(OH)</b>	6,7	6,4	6,8	7,9	9,2	5,1
<b>TS3<sub>A</sub></b>	36,2	48,2	48,7	49,7	46,6	40,4
<b>N<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O</b>	-42,2	-36,8	-34,0	-33,0	-32,8	-42,4
<b>N<sub>2</sub> + OOH</b>	-66,3	-64,8	-62,6	-60,2	-60,7	-65,5
<b>O<sub>2</sub> + 2OH</b>	-79,4	-80,0	-73,6	-69,9	-72,2	-85,8
<b>H<sub>2</sub>NONO</b>	19,0	19,8	19,4	22,1	22,3	16,7
<b>H<sub>2</sub>NO + NO</b>	33,6	34,6	33,1	32,8	34,4	35,1
<b>H<sub>2</sub>N-N=O</b>	-15,0	-17,4	-19,1	-17,9	-16,3	-16,5
<b>TS2<sub>B</sub></b>	19,7	18,4	17,7	17,5	19,6	17,9
<b>HN=N-OH</b>	-13,4	-17,5	-17,6	-15,2	-14,6	-16,1
<b>TS3<sub>B</sub></b>	10,1	14,5	15,4	19,0	14,6	10,0
<b>N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O</b>	-88,4	-90,4	-87,7	-84,1	-84,2	-90,2
<b>N<sub>2</sub>H + OH</b>	36,9	36,1	35,6	37,2	36,4	38,8
<b>TS3<sub>C1</sub></b>	49,4	48,1	47,5	48,7	46,8	52,6
<b>H<sub>2</sub>O + NO<sub>3</sub></b>	-63,8	-64,9	-68,0	-66,5	-65,7	-65,5
<b>TS3<sub>C2</sub></b>	41,6	52,6	49,9	52,2	48,6	48,6
<b>HNO + H<sub>2</sub>O</b>	7,2	7,8	7,4	9,1	9,9	8,2

**Tableau A2 : Comparaison entre les énergies relative (kcal mol<sup>-1</sup>) de la réaction de décomposition du nitrate d'ammonium pur obtenues avec la fonctionnelle M06-2X et la méthode CBS-QB3**

	<b>M06-2X</b>			<b>CBS-QB3</b>		
	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$
<b>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></b>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>NH<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub></b>	15,3	14,0	4,9	13,8	12,3	3,3
<b>NO<sub>2</sub> + OH</b>	70,7	65,1	45,1	67,8	62,3	42,5
<b>TS1</b>	76,4	67,8	49,6	71,8	63,0	45,0
<b>NH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O</b>	59,0	52,8	31,9	53,0	47,3	27,7
<b>NH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub></b>	-1,9	-2,6	-11,6	-4,7	-5,0	-12,3
<b>TS2<sub>A</sub></b>	40,6	36,2	27,0	37,3	33,4	25,9
<b>HN=NO(OH)</b>	7,5	6,7	-2,3	5,1	4,6	-2,8
<b>TS3<sub>A</sub></b>	48,6	43,4	33,8	40,4	35,9	27,8
<b>N<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O</b>	-35,5	-37,7	-51,6	-42,4	-44,1	-57,5
<b>N<sub>2</sub> + OOH</b>	-63,6	-65,1	-79,6	-65,5	-66,9	-85,4
<b>O<sub>2</sub> + 2OH</b>	-79,5	-78,6	-80,7	-85,8	-85,1	-91,5
<b>H<sub>2</sub>NONO</b>	20,4	18,7	9,0	16,7	15,0	6,5
<b>H<sub>2</sub>NO + NO</b>	35,9	31,6	10,1	35,1	31,3	11,6
<b>H<sub>2</sub>N-N=O</b>	-16,2	-16,4	-27,9	-16,5	-16,3	-25,4
<b>TS2<sub>B</sub></b>	19,7	16,5	5,9	17,9	15,1	6,7
<b>HN=N-OH</b>	-16,3	-15,9	-26,7	-16,1	-15,3	-23,9
<b>TS3<sub>B</sub></b>	15,2	11,0	-0,7	10,0	6,6	-3,1
<b>N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O</b>	-89,0	-91,2	-111,7	-90,2	-91,8	-110,2
<b>N<sub>2</sub>H + OH</b>	37,5	32,1	10,4	38,8	33,9	14,4
<b>TS3<sub>C1</sub></b>	51,9	43,0	22,9	52,6	43,9	24,9
<b>H<sub>2</sub>O + NO<sub>3</sub></b>	-62,5	-68,6	-98,7	-65,5	-71,2	-100,1
<b>TS3<sub>C2</sub></b>	54,5	46,3	24,4	48,6	41,3	21,9
<b>HNO + H<sub>2</sub>O</b>	10,2	1,1	-31,3	8,2	-0,1	-30,0

---

---

## Résumé

De nombreuses substances chimiques usuelles sont susceptibles de mener à des phénomènes d'incompatibilité, lors de leur mise en contact volontaire ou accidentel avec d'autres produits ou matériaux. Pour maîtriser ces risques, notamment dans l'environnement industriel, une identification rapide et précise de ces incompatibilités est nécessaire. Elle est réalisée, jusqu'à présent, par des outils expérimentaux qui malgré leur incontestable importance, ne fournissent que des informations limitées. Pour les compléter et améliorer la compréhension des processus d'incompatibilité, souvent inconnus, ce travail de thèse, vise à étudier la réactivité du nitrate d'ammonium, produit très utilisé dans l'industrie, connu pour sa longue liste d'incompatibilités et impliqué dans des nombreux accidents majeurs (Toulouse 2001), à l'aide de la modélisation moléculaire.

Une étude théorique approfondie, basée sur des calculs DFT, destinée à identifier les chemins réactionnels, les produits formés ainsi que la chaleur dégagée par les réactions a été menée.

Après avoir caractérisé le mécanisme radicalaire de décomposition du nitrate d'ammonium pur en phase gaz, une étude détaillée de la réactivité du mélange du nitrate d'ammonium et du dichloroisocyanurate de sodium (DCCNa), une incompatibilité mise en avant dans l'analyse de l'accident de l'usine AZF, a été réalisée. Un nouveau chemin réactionnel, énergétiquement favorisé par rapport à l'hypothèse communément répandue d'une hydrolyse préalable du DCCNa, a été caractérisé : il s'agit de la réaction directe entre le nitrate d'ammonium et le DCCNa, en présence d'une molécule d'eau. En effet, la barrière énergétique de l'étape limitante du mécanisme, par rapport à celle de la décomposition du nitrate d'ammonium pur, ne diminue que dans ce cas. Ces résultats ont été confirmés par des essais récents réalisés dans le cadre d'une collaboration. Ensuite, ces méthodes théoriques ont été appliquées à d'autres systèmes d'incompatibilités chimiques avec le nitrate d'ammonium ( $\text{NaNO}_3$ , substances chlorées) en focalisant sur les étapes limitantes des mécanismes afin de tester leur pertinence et potentiel en tant qu'outil de prédiction *a priori* du phénomène d'incompatibilité.

Ce travail, pionnier dans l'étude microscopique des incompatibilités chimiques du nitrate d'ammonium, a permis de clarifier les mécanismes réactionnels lors de la décomposition du produit pur et en contact avec des contaminants. Il encourage l'utilisation et le développement de ces méthodes théoriques pour la compréhension d'autres incompatibilités chimiques dans le domaine du risque et de la sécurité industrielle.



---

## Abstract

Numerous chemical reactants, whenever placed in contact with other products or materials, tend to lead to undesired phenomena of incompatibility. In order to prevent the happening of those phenomena, which can conduce to particularly dangerous situations in an industrial environment, a rapid and accurate identification of the incompatibilities is needed. Until now, experimental studies, which provide insightful, but limited information, were the only possible approach used for the study of incompatibilities. In this work a molecular modeling approach was used in order to complete and improve experimental results of incompatibility processes for the reactivity of ammonium nitrate. Ammonium nitrate is a widely used compound in the chemical industry, known for its long list of incompatibilities and often involved in major accidents (Toulouse, 2001).

This theoretical work, based on Density Functional Theory (DFT) calculations, is intended to provide insights into the possible reaction pathways, enthalpies and products formed by incompatibility reaction between ammonium nitrate and other compounds. In this thesis the mechanism of the decomposition of pure ammonium nitrate in the gas phase was firstly characterized and then the reactivity of the mixture of ammonium nitrate – sodium dichloroisocyanurate (DCCNa) was considered. The latter study was inspired by an incompatibility highlighted in the analysis of the accident that took place at the AZF factory. The results obtained suggest the existence of a new reaction path, involving a direct reaction between the ammonium nitrate and DCCNa in the presence of a molecule of water, energetically favored if compared to the one commonly held (involving the hydrolysis of DCCNa). In fact, in comparison to the decomposition of pure ammonium nitrate, only in the theoretically predicted mechanism, the energy barrier of the limiting step is decreased.

Furthermore, the theoretical approach was employed focusing on the study of the limiting steps of other chemical incompatibilities for ammonium nitrate systems ( $\text{NaNO}_2$ , chlorinated substances). Those results were employed to understand the potentiality of the theoretical approach as *a priori* predicting tool for the incompatibility processes.

In summary this work, pioneer in the microscopic study of chemical incompatibilities of ammonium nitrate, has clarified the reaction mechanisms involved in the decomposition of pure compounds, as well as in contact with other contaminants. Results encourage the use and development of theoretical approaches as a powerful tool to rapidly predict chemical incompatibilities, decreasing the risk of accidents in the industrial environments.